

**(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)**

**(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle**
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
18 mars 2004 (18.03.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/022010 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
A61K 7/032

(74) Mandataire : **NONY & ASSOCIES**; 3, rue de Penthièvre,
F-75008 Paris (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002480

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 6 août 2003 (06.08.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Données relatives à la priorité :
02/11104 6 septembre 2002 (06.09.2002) FR
02/11096 6 septembre 2002 (06.09.2002) DE
02/11097 6 septembre 2002 (06.09.2002) FR
02/12097 30 septembre 2002 (30.09.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **DE LA POSTERIE, Valérie [FR/FR]; 83, allée de la Belle Cordière, F-77820 Le Châtelet-en-Brie (FR). PAYS, Karl [FR/FR]; 18, rue du Père Mazurié, F-94550 Chevilly-Larue (FR). DAUBIGE, Thérèse [FR/FR]; 455, Grande Rue, F-77480 Mousseaux les Bray (FR). STYCZEN, Patrice [FR/FR]; 21, allée de la Clairière, F-91190 Gif-sur-Yvette (FR). BICHON, Yohann [FR/FR]; 116, rue de Patay, F-75013 Paris (FR).**

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

WO 2004/022010 A1

(54) Title: MAKE-UP COMPOSITION FOR KERATIN FIBRES SUCH AS EYELASHES

(54) Titre : COMPOSITION DE MAQUILLAGE DES FIBRES KERATINIQUES, NOTAMMENT DES CILS

(57) Abstract: The invention relates to a cosmetic make-up composition for keratin fibres. The inventive composition comprises at most 20 wt.- % of water and/or water-soluble solvent in relation to the total weight of the composition. Said composition is characterised in that it comprises at least 3 wt.- % of at least one wax in relation to the total weight of said composition and a total volatile oil content, comprising at least one volatile oil, which is less than or equal to the content of dry matter in said composition.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition cosmétique de maquillage de fibres kératiniques comprenant au plus 20 % en poids d'eau et/ou de solvant hydrosoluble par rapport au poids total de la composition, caractérisée en ce qu'elle contient au moins une cire en une teneur supérieure à 3 % en poids par rapport au poids total de la dite composition, et au moins une huile volatile en une teneur totale en huile(s) volatile(s) inférieure ou égale à la teneur en matière sèche de ladite composition.

Composition de maquillage des fibres kératiniques, notamment des cils

La présente invention se rapporte au maquillage de matières kératiniques notamment de fibres kératiniques, comme les cils, les sourcils et les cheveux, et plus particulièrement au maquillage des cils.

5 La composition selon l'invention peut se présenter sous la forme d'un mascara, d'un produit pour les sourcils, d'un eye-liner ou d'un produit de maquillage des cheveux. Plus spécialement, l'invention porte sur un mascara. Il peut notamment s'agir d'une composition de maquillage, d'une composition à appliquer sur ou sous un maquillage, dites encore respectivement « top-coat » ou « base-coat », ou bien encore d'une composition de 10 traitement des cils.

D'une manière générale, les compositions de maquillage de fibres kératiniques et notamment de cils sont constituées d'au moins une cire ou d'un mélange de cires dispersé dans une phase liquide. C'est principalement à travers la quantité de cire et des autres ingrédients non volatils, reflétée par la teneur en matière sèche de la composition, 15 que sont ajustées les spécificités d'application recherchées pour les compositions, comme par exemple leur fluidité, leur pouvoir couvrant et/ou leur pouvoir recourbant, ainsi que leur pouvoir épaisissant (encore appelé pouvoir chargeant ou maquillant).

Il existe en pratique essentiellement deux types de formulation de mascara, à savoir d'une part, des mascaras aqueux, dits « mascaras crèmes », se présentant sous forme 20 d'émulsion de cires dans l'eau et, d'autre part, des mascaras anhydres ou à faible teneur en eau et/ou solvants hydrosolubles, dits « mascaras waterproof », formulés à l'état de dispersion de cires dans des solvants non aqueux. Il faut toutefois noter que certains mascaras se présentant sous forme d'émulsions de cire dans l'eau sont également qualifiés de « waterproof ». Leur résistance à l'eau résulte essentiellement de la présence de quantité 25 importante de latex dans leur composition. Il se caractérisent en outre par une faible teneur en matière sèche et sont donc très peu maquillants.

La présente invention concerne plus particulièrement le domaine des compositions de maquillage de fibres kératiniques ne contenant pas d'eau ni de solvant hydrosoluble ou à faible teneur en eau et/ou en solvants hydrosolubles, dits « mascaras waterproof », se présentant sous forme de dispersion de cire(s) dans des solvants non aqueux, et en particulier dans au moins une huile volatile.

Classiquement, ces compositions possèdent une teneur en matière sèche inférieure à leur teneur en huile volatile. De telles compositions sont donc peu maquillantes et sèchent lentement. Or, si l'on cherche à inverser ce rapport entre la teneur en matière sèche et la teneur en huile volatile, on se heurte rapidement à un problème de défaut de fluidité. La composition de maquillage devient trop épaisse à l'application et ne présente en outre plus la déformabilité nécessaire à son application homogène sur toute la surface des cils. Par ailleurs, une observation au microscope montre que dans ce type de composition, les particules de cires se présentent généralement sous forme d'agrégats.

Le but de la présente invention est précisément de proposer une composition de maquillage ou de soin des matières kératiniques possédant une teneur en matière sèche supérieure ou égale à sa teneur en huile volatile, permettant notamment l'obtention d'un maquillage plus épaississant que celui obtenu avec les compositions de type « waterproof » traditionnelles, tout en préservant une consistance compatible avec l'utilisation en maquillage envisagée.

La présente invention a donc pour objet une composition cosmétique de maquillage de fibres kératiniques comprenant au plus 20 % en poids d'eau et/ou de solvant hydrosoluble par rapport au poids total de la composition et contenant au moins une cire en une teneur supérieure à 3 % en poids par rapport au poids total de la composition, et au moins une huile volatile en une teneur totale en huile(s) volatile(s) inférieure ou égale à la teneur en matière sèche de ladite composition.

La présente invention a en outre pour objet, selon un autre de ses aspects, un procédé de préparation d'une composition telle que définie précédemment comprenant au moins le malaxage en continu d'au moins une cire, en passant d'une température supérieure à la température de fusion de ladite cire à la température ambiante par un refroidissement en continu.

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation d'une composition telle que définie précédemment comprenant au moins une étape de dispersion d'au moins une cire à l'état de particules ayant une dimension allant de 0,5 µm à 30 µm, en particulier de 1 à 20 µm, dans au moins une huile volatile, ladite huile volatile ou le mélange desdites huiles étant à une température inférieure à celle de fusion de ladite cire à l'état de particules.

La présente invention se rapporte en outre à un procédé de maquillage des fibres kératiniques, dans lequel on applique sur lesdites fibres kératiniques, notamment les cils, une composition telle que définie précédemment ou telle que qu'obtenue par l'un des procédés tels que définis précédemment.

5 Avantageusement, les compositions de l'invention présentent de plus une vitesse de séchage plus élevée que les compositions classiques waterproof, ce qui permet bien entendu de réduire le temps nécessaire pour la mise en œuvre du procédé de maquillage et le risque de décalquage du maquillage des cils sur la paupière adjacente. Cela permet en outre, le cas échéant, de pouvoir appliquer plusieurs couches de ladite 10 composition en un temps satisfaisant et de renforcer ainsi encore l'effet épaississant du maquillage obtenu avec ces compositions.

CARACTERISATION DE LA MATIERE SECHE

Au sens de la présente invention, la « teneur en matière sèche », désigne la 15 teneur en matière non volatile.

Cette quantité de matière sèche, communément appelée « extrait sec » ou sous sa forme abrégée ES, des compositions selon l'invention, est mesurée par échauffement de l'échantillon par des rayons infrarouges de 2 µm à 3,5 µm de longueur d'onde. Les substances contenues dans lesdites compositions qui possèdent une pression de vapeur 20 élevée, s'évaporent sous l'effet de ce rayonnement. La mesure de la perte de poids de l'échantillon permet de déterminer « l'extrait sec » de la composition. Ces mesures sont réalisées au moyen d'un dessiccateur à infrarouges commercial « LP16® » de chez METTLER. Cette technique est parfaitement décrite dans la documentation de l'appareil fournie par METTLER.

25 Le protocole de mesure est le suivant :

On étale environ 1g de la composition sur une coupelle métallique. Celle-ci, après introduction dans le dessiccateur, est soumise à une consigne de température de 120 °C pendant une heure. La masse humide de l'échantillon, correspondant à la masse initiale et la masse sèche de l'échantillon, correspondant à la masse après exposition au 30 rayonnement, sont mesurées au moyen d'une balance de précision.

La teneur en matière sèche est calculée de la manière suivante :

Extrait Sec = 100 x (masse sèche / masse humide).

Les valeurs mesurées à l'aide du protocole décrit ci-dessus peuvent différer des valeurs théoriques correspondantes de plus ou moins 1 %.

Les compositions selon l'invention se caractérisent notamment par une teneur en matière sèche supérieure ou égale à 40 %, notamment supérieure ou égale à 43 %, en particulier supérieure ou égale à 45 %, et plus particulièrement supérieure ou égale à 47 %, voire à 49 % en poids par rapport au poids total de la composition.

HUILE VOLATILE

La composition selon l'invention comprend au moins une huile volatile.

Cette huile volatile est susceptible de former une phase continue.

Par « huile », on entend, au sens de l'invention, un corps gras, non soluble dans l'eau, et liquide à température ambiante et pression atmosphérique.

Par « volatil », on entend, au sens de l'invention, tout composé susceptible de s'évaporer au contact de la peau ou de la fibre kératinique en moins d'une heure, à température ambiante et pression atmosphérique. Le composé volatil est un composé cosmétique volatil, liquide à température ambiante, ayant notamment une pression de vapeur non nulle, à température ambiante et pression atmosphérique, notamment ayant une pression de vapeur allant de 0,13 Pa à 40 000 Pa (10^{-3} à 300 mm de Hg), en particulier allant de 1,3 Pa à 13 000 Pa (0,01 à 100 mm de Hg), et plus particulièrement allant de 1,3 Pa à 1300 Pa (0,01 à 10 mm de Hg).

Par opposition, on entend par « non volatil », un composé restant sur la peau ou la fibre kératinique à température ambiante et pression atmosphérique, au moins plusieurs heures et ayant notamment une pression de vapeur inférieure à 10^{-3} mm de Hg (0,13Pa).

Dans la présente invention, l'huile volatile forme un milieu solvant non aqueux, dans lequel elle représente le constituant majoritaire. En d'autres termes, elle représente plus de 50 % en poids dudit milieu solvant non aqueux. En particulier, elle peut représenter au moins 60 %, plus particulièrement au moins 70 % et peut aller jusqu'à 100 % en poids par rapport au poids total dudit milieu solvant non aqueux.

La teneur en huile volatile est généralement 5 à 50 %, notamment de 10 à 45 %, en particulier inférieure ou égale à 40 %, et plus particulièrement de 20 à 38 % en poids par rapport au poids total de la composition.

L'huile volatile utilisée dans la présente invention est cosmétiquement acceptable. Par l'expression « cosmétiquement acceptable », on entend un composé dont l'utilisation est compatible avec une application sur les fibres kératiniques et sur la peau.

Bien entendu, la composition selon l'invention peut comprendre un mélange de 5 telles huiles.

Les huiles volatiles peuvent être des huiles hydrocarbonées, des huiles siliconées et/ou fluorées ou leurs mélanges.

On entend par « huile hydrocarbonée », une huile contenant principalement des atomes d'hydrogène et de carbone et éventuellement des atomes d'oxygène, d'azote, de 10 soufre, de phosphore. Les huiles hydrocarbonées volatiles peuvent être choisies parmi les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbones, et notamment les alcanes ramifiés en C₈-C₁₆ comme les isoalcanes en C₈-C₁₆ d'origine pétrolière (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, l'isohexadécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms 15 commerciaux « d'Isopars® » ou de « Permetyls® », les esters ramifiés en C₈-C₁₆, le néopentanoate d'iso-hexyle, et leurs mélanges. D'autres huiles hydrocarbonées volatiles comme les distillats de pétrole, notamment ceux vendus sous la dénomination « Shell Solt® » par la société SHELL, peuvent aussi être utilisées.

Comme huiles volatiles, on peut aussi utiliser les silicones volatiles, comme 20 par exemple les huiles de silicones linéaires ou cycliques volatiles, notamment celles ayant une viscosité ≤ 6 centistokes ($6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$), et ayant notamment de 2 à 10 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyles ou alkoxy ayant de 1 à 22 atomes de carbone. Comme huile de silicium volatile utilisable dans l'invention, on peut citer notamment l'octaméthyl cyclotérasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le 25 dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl octyl trisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation particulier des compositions selon l'invention, l'huile volatile est choisie parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes 30 de carbone et leurs mélanges.

Dans les compositions selon l'invention, l'huile volatile peut être en mélange avec un autre composé non soluble dans l'eau et liquide à température ambiante et pression atmosphérique.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition de l'invention comprend en outre au moins un solvant organique volatil notamment fluoré tel que le nonafluorométhoxy butane ou le perfluorométhylcyclopentane.

Le milieu solvant non aqueux de la composition selon l'invention peut également comprendre au moins un composé non volatil, non soluble dans l'eau et liquide à température ambiante, notamment au moins une huile non volatile, qui peut être en particulier choisie parmi les huiles hydrocarbonées et/ou siliconées et/ou fluorées non volatiles.

Comme huile hydrocarbonée non volatile, on peut notamment citer :

- les huiles hydrocarbonées d'origine végétale telles que les triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées de C₄ à C₂₄, ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment les huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, l'huile d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société STEARINERIES DUBOIS ou ceux vendus sous les dénominations de « Miglyol 810[®] », « 812[®] » et « 818[®] » par la société DYNAMIT NOBEL,

- les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;
- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam, le squalane, et leurs mélanges;
- les esters de synthèse comme les huiles de formule R₁COOR₂ dans laquelle R₁ représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et R₂ représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que R₁ + R₂ soit ≥ 10, comme par exemple l'huile de

Purcellin (octanoate de cétostéaryl), le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le benzoate d'alcool en C₁₂ à C₁₅, le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononanoate d'isononyl, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, l'isostéarate d'isostéarate, des octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate 5 de propylène glycol ; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryl, le malate de diisostéaryl ; et les esters du pentaérythritol ;

10 - les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée et/ou insaturée ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyl dodécanol, l'alcool isostéaryl, l'alcool oléique, le 2-hexyldécanol, le 2-butyloctanol, le 2-undécylpentadécanol ;

15 - les acides gras supérieurs tels que l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique ; et leurs mélanges.

Les huiles de silicone non volatiles utilisables dans la composition selon 15 l'invention peuvent être les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatiles, les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle ou alcoxy, pendant et/ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant chacun de 2 à 24 atomes de carbone, les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxy diphenylsiloxanes, les diphenyl diméthicones, les diphenyl méthylidiphenyl 20 trisiloxanes, les 2-phénylethyl triméthylsiloxysilicates ;

Les huiles fluorées utilisables dans la composition de l'invention sont notamment des huiles fluorosiliconées, des polyéthers fluorés, des silicones fluorées telles que décrit dans le document EP-A-847752.

La teneur en composé non volatil, non soluble dans l'eau et liquide à 25 température ambiante est généralement dans ce mode de réalisation particulier de 0,01 à 25 % en poids, notamment de 0,1 à 22 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

CIRE(S)

30 Les compositions selon l'invention comprennent une cire ou un mélange de cires en une teneur supérieure à 3 % en poids par rapport au poids total de la composition.

La cire considérée dans le cadre de la présente invention est d'une manière générale un composé lipophile, solide à température ambiante (25 °C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant un point de fusion supérieur ou égal à 30 °C pouvant aller jusqu'à 200 °C notamment jusqu'à 120 °C.

5 En portant la cire à l'état liquide (fusion), il est possible de la rendre miscible aux huiles et de former un mélange homogène microscopiquement, mais en ramenant la température du mélange à la température ambiante, on obtient une recristallisation de la cire dans les huiles du mélange.

10 En particulier, les cires convenant à l'invention peuvent présenter un point de fusion supérieur ou égal à 45 °C, et en particulier supérieur ou égal à 55°C.

15 Au sens de l'invention, la température de fusion correspond à la température du pic le plus endothermique observé en analyse thermique (DSC) telle que décrite dans la norme ISO 11357-3 ; 1999. Le point de fusion de la cire peut être mesuré à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (DSC), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination « MDSC 2920 » par la société TA Instruments.

Le protocole de mesure est le suivant :

20 Un échantillon de 5 mg de cire disposé dans un creuset est soumis à une première montée en température allant de -20 °C à 100 °C, à la vitesse de chauffe de 10 °C/minute, puis est refroidi de 100 °C à -20 °C à une vitesse de refroidissement de 10 °C/minute et enfin soumis à une deuxième montée en température allant de -20 °C à 100 °C à une vitesse de chauffe de 5 °C/minute. Pendant la deuxième montée en température, on mesure la variation de la différence de puissance absorbée par le creuset vide et par le creuset contenant l'échantillon de cire en fonction de la température. Le point de fusion du composé est la valeur de la température correspondant au sommet du pic de la courbe représentant la variation de la différence de puissance absorbée en fonction de la température.

25 Les cires susceptibles d'être utilisées dans les compositions selon l'invention sont choisies parmi les cires, solides, à température ambiante d'origine animale, végétale, minérale ou de synthèse et leurs mélanges.

30 Les cires pouvant être utilisées dans les compositions selon l'invention présentent généralement une dureté allant de 0,01 MPa à 15 MPa, notamment supérieure à 0,05 MPa et en particulier supérieure à 0,1 MPa

La dureté est déterminée par la mesure de la force en compression mesurée à 20 °C à l'aide du texturomètre vendu sous la dénomination « TA-TX2i® » par la société RHEO, équipé d'un mobile en inox en forme de cylindre d'un diamètre de 2 mm en mesurant l'évolution de la force (force de compression ou force d'éirement) (F) en fonction du temps, pendant l'opération suivante :

Le mobile est déplacé à la vitesse de 0,1 mm/s puis pénètre dans la cire jusqu'à une profondeur de pénétration de 0,3 mm. Lorsque le mobile a pénétré dans la cire à la profondeur de 0,3 mm, le mobile est maintenu fixe pendant 1 seconde (correspondant au temps de relaxation) puis est retiré à la vitesse de 0,1 mm/s. Pendant le temps de relaxation, la force (force de compression) décroît fortement jusqu'à devenir nulle puis lors du retrait du mobile, la force (force d'éirement) devient négative pour ensuite croître à nouveau vers la valeur 0. La dureté correspond à la force de compression maximale mesurée entre la surface du mobile et la cire au moment de leur mise en contact. La valeur de cette force est exprimée en MPa.

Pour effectuer la mesure de la dureté, la cire est fondu à une température égale au point de fusion de la cire + 20 °C. La cire fondu est coulée dans un récipient de 30 mm de diamètre et de 20 mm de profondeur. La cire est recristallisée à température ambiante (25 °C) pendant 24 heures, puis la cire est conservée pendant au moins 1 heure à 20 °C avant d'effectuer la mesure de dureté.

A titre illustratif des cires convenant à l'invention, on peut notamment citer les cires hydrocarbonées comme la cire d'abeilles, la cire de lanoline, les cires d'insectes de Chine, la cire de sumac, les paraffines, certaines cires de polyéthylène et les copolymères cireux ainsi que leurs esters.

On peut aussi citer des cires obtenues par hydrogénéation catalytique d'huiles animales ou végétales ayant des chaînes grasses, linéaires ou ramifiées, en C₈-C₃₂. Parmi celles-ci, on peut notamment citer l'huile de jojoba isomérisée telle que l'huile de jojoba partiellement hydrogénée isomérisée trans fabriquée ou commercialisée par la société DESERT WHALE sous la référence commerciale « Iso-Jojoba-50® », l'huile de tournesol hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée, l'huile de lanoline hydrogénée, et le tétrastéarate de di-(triméthylol-1,1,1 propane) vendu sous la dénomination de « Hest 2T-4S® » par la société HETERENE.

On peut encore citer les cires de silicone, les cires fluorées.

On peut également utiliser les cires obtenues par hydrogénéation d'huile de ricin estérifiée avec l'alcool cétylique vendues sous les dénominations de « Phytowax ricin 16L64® » et « 22L73® » par la société SOPHIM. De telles cires sont décrites dans la demande FR-A- 2792190.

5

Selon un mode de réalisation particulier, les compositions selon l'invention peuvent comprendre au moins une cire dite cire collante c'est-à-dire possédant un collant supérieur ou égal à 0,7 N.s et une dureté inférieure ou égale à 3,5 MPa.

10 L'utilisation d'une cire collante peut notamment permettre l'obtention d'une composition cosmétique qui s'applique facilement sur les fibres kératiniques, ayant une bonne accroche sur les fibres kératiniques et qui conduit à la formation d'un maquillage lisse, homogène et épaisissant.

15 La cire collante utilisée peut posséder notamment un collant allant de 0,7 N.s à 30 N.s, en particulier supérieur ou égal à 1 N.s, notamment allant de 1 N.s à 20 N.s, en particulier supérieur ou égal à 2 N.s, notamment allant de 2 N.s à 10 N.s, et en particulier allant de 2 N.s à 5 N.s.

20 Le collant de la cire est déterminé par la mesure de l'évolution de la force (force de compression ou force d'étirement) en fonction du temps, à 20 °C à l'aide du texturomètre vendu sous la dénomination « TA-TX2i® » par la société RHEO, équipé d'un mobile en polymère acrylique en forme de cône formant un angle de 45°.

Le protocole de mesure est le suivant :

25 La cire est fondu à une température égale au point de fusion de la cire + 10 °C. La cire fondu est coulée dans un récipient de 25 mm de diamètre et de 20 mm de profondeur. La cire est recristallisée à température ambiante (25 °C) pendant 24 heures de telle sorte que la surface de la cire soit plane et lisse, puis la cire est conservée pendant au moins 1 heure à 20 °C avant d'effectuer la mesure du collant.

30 Le mobile du texturomètre est déplacé à la vitesse de 0,5 mm/s, puis pénètre dans la cire jusqu'à une profondeur de pénétration de 2 mm. Lorsque le mobile a pénétré dans la cire à la profondeur de 2 mm, le mobile est maintenu fixe pendant 1 seconde (correspondant au temps de relaxation) puis est retiré à la vitesse de 0,5 mm/s.

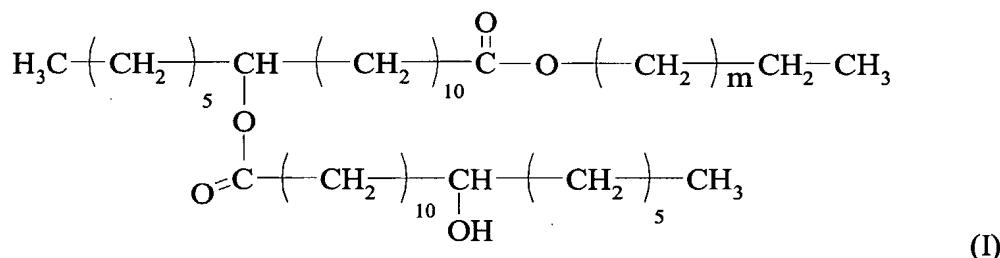
Pendant le temps de relaxation, la force (force de compression) décroît fortement jusqu'à devenir nulle puis, lors du retrait du mobile, la force (force d'étirement)

devient négative pour ensuite croître à nouveau vers la valeur 0. Le collant correspond à l'intégrale de la courbe de la force en fonction du temps pour la partie de la courbe correspondant aux valeurs négatives de la force (force d'étirement). La valeur du collant est exprimée en N.s.

5 La cire collante pouvant être utilisée a généralement une dureté inférieure ou égale à 3,5 MPa, en particulier allant de 0,01 MPa à 3,5 MPa, notamment allant de 0,05 MPa à 3 MPa, voire encore allant de 0,1 MPa à 2,5 MPa.

La dureté est mesurée selon le protocole décrit précédemment.

10 Comme cire collante, on peut utiliser un (hydroxystéaryloxy)stéarate d'alkyle en C₂₀-C₄₀ (le groupe alkyle comprenant de 20 à 40 atomes de carbone), seul ou en mélange, en particulier un 12-(12'-hydroxystéaryloxy)stéarate d'alkyle en C₂₀-C₄₀, de formule (I) :



dans laquelle m est un entier allant de 18 à 38, ou un mélange de composés de formule (I).

15 Une telle cire est notamment vendue sous les dénominations « Kester Wax K 82 P® » et « Kester Wax K 80 P® » par la société KOSTER KEUNEN.

Les cires citées ci-dessus présentent généralement un point de fusion commençante inférieur à 45 °C.

20 Selon un mode de réalisation particulier des compositions selon l'invention, celles-ci peuvent comprendre au moins une cire à point de fusion commençante élevé, c'est-à-dire généralement supérieur ou égal à 45 °C, en particulier supérieur ou égal à 50 °C, voire très élevé c'est-à-dire généralement supérieur ou égal à 55 °C et en particulier supérieur ou égal à 60 °C. Le point de fusion commençante de la cire peut être mesuré à 25 l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C.), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination « MDSC2920® » par la société TA Instruments.

Le protocole de mesure est le même que celui décrit pour la mesure du point de fusion.

Le point de fusion commençante, désigné ci-après par l'abréviation « $pf_{com.}$ » du composé correspond à la température mesurée lorsque 5 % de l'enthalpie de fusion est consommée.

5 Comme cires à point de fusion commençante élevé mais inférieur à 50 °C, on peut citer notamment la cire de montan ($pf_{com.} = 47,9$ °C), l'ozokérite ($pf_{com.} = 46,3$ °C) et la cire obtenue par hydrogénéation catalytique d'huile d'olive estérifiée avec l'alcool stéarylque vendue sous la dénomination de « Phytowax Olive 18L57® » par la société SOPHIM ($pf_{com.} = 47,4$ °C).

10 Comme cires à point de fusion supérieur ou égal à 50 °C et inférieur à 55 °C, on peut citer notamment la cire de son de riz ($pf_{com.} = 51,4$ °C), la cire de Candellila ($pf_{com.} = 50$ °C) et la cire d'Ouricurry ($pf_{com.} = 51,4$ °C).

15 Comme cires à point de fusion commençante très élevé pouvant être utilisées dans les compositions selon l'invention, on peut citer notamment la cire de Carnauba ($pf_{com.} = 63,5$ °C), les cires obtenues par la synthèse de Fisher Tropsch ($pf_{com.} = 60,5$ °C), certaines cires de polyéthylène telles que notamment celles commercialisées sous la dénomination « Performalene 655® » par la société NEW PHASE TECHNOLOGIES ou de « Polyethylene AC 540® » par la société HONEYWELL, de « Polywax 2000 T-6® » par la société PETROLITE ($pf_{com.} = 125$ °C), ou de « PED 191® » et « Epolene N-14® » par la société EASTMAN KODAK (respectivement $pf_{com.} = 120$ °C et 106 °C) et certaines cires 20 microcristallines telles que celles commercialisées sous les dénominations de « Tisco Wax 88® » par la société TISCO ou de « Microwax HW® » par la société PARAMELT.

25 Comme cires à point de fusion commençante très élevé, on peut également citer des cires obtenues par hydrogénéation catalytique d'huiles animales ou végétales ayant des chaînes grasses, linéaires ou ramifiées, en C₈-C₃₂ telles que l'huile de jojoba hydrogénée ($pf_{com.} = 63,2$ °C) et le tétrabéhenate de di-(triméthylol-1,1,1 propane) vendu sous la dénomination de « Hest 2T-4B® » par la société HETERENE ($pf_{com.} = 61,8$ °C).

La teneur en cire ayant un point de fusion commençante élevé, voire très élevé, dans les compositions selon l'invention peut être particulièrement importante et être notamment supérieure ou égale à 20 % en poids.

30

Dans la présente invention, on peut également utiliser des cires fournies sous forme de petites particules ayant une dimension de l'ordre de 0,5 à 30 micromètres, en

particulier de 1 à 20 micromètres, et plus particulièrement de 5 à 10 micromètres, désignées par la suite par l'expression « micro cires ». A des fins de distinction, les cires mises en œuvre selon l'invention sous forme de fragments de dimension plus élevée sont par la suite désignées par l'expression « cires de type traditionnel ».

5 Comme micro cires pouvant être utilisées dans les compositions selon l'invention, on peut citer notamment les micro cires de carnauba telles que celle commercialisée sous la dénomination de « MicroCare 350® » par la société MICRO POWDERS, les micro cires de cire synthétique telles que celle commercialisée sous la dénomination de « MicroEase 114S® » par la société MICRO POWDERS, les micro cires 10 constituées d'un mélange de cire de carnauba et de cire de polyéthylène telles que celles commercialisées sous les dénominations de « Micro Care 300® » et « 310® » par la société MICRO POWDERS, les micro cires constituées d'un mélange de cire de carnauba et de cire synthétique telles que celle commercialisée sous la dénomination « Micro Care 325® » 15 par la société MICRO POWDERS, les micro cires de polyéthylène telles que celles commercialisées sous les dénominations de « Micropoly 200® », « 220® », « 220L® » et « 250S® » par la société MICRO POWDERS et les micro cires de polytétrafluoroéthylène telles que celles commercialisées sous les dénominations de « Microslip 519® » et 20 « 519 L® » par la société MICRO POWDERS.

25 Parmi les micro cires citées précédemment, certaines telles que par exemple la micro cire de carnauba, la micro cire de cire synthétique « MicroEase 114S® » ou la micro cire constituée d'un mélange de cire de carnauba et de cire synthétique « MicroCare 325® » présentent un point de fusion commençante supérieur ou égal à 45 °C.

25 Dans la composition selon l'invention, on peut bien entendu utiliser un mélange de cires et notamment utiliser une ou plusieurs cires de type traditionnel telles que notamment une cire collante et/ou une cire à point de fusion commençante supérieur ou égal à 45 °C, et une ou plusieurs cires dites micro cires.

30 La composition selon l'invention contient généralement de 10 à 70 % en poids de cires. En particulier, elle peut contenir de 15 à 65 %, plus particulièrement de 20 à 60 %, voire de 25 à 55 % en poids de cire(s) par rapport au poids total de la composition.

La cire ou le mélange de cires est présent, dans les compositions selon

l'invention, sous la forme d'une dispersion de particules dans le milieu solvant non aqueux.

Les particules de cire peuvent présenter des formes variées. Elles peuvent notamment être sensiblement sphériques.

5 Une observation au microscope d'un échantillon de la composition, à température ambiante, montre une bonne dispersion des particules de cires dans ledit milieu, avec peu ou pas d'agrégat de ces particules, voire une répartition des particules sensiblement identique dans toutes les directions.

10 **Polymère(s) soluble(s) dans l'huile volatile et ayant au moins une partie cristallisable**

Selon un mode de réalisation particulier, la composition selon l'invention comprend au moins un polymère soluble dans ladite huile volatile et ayant au moins une partie cristallisable.

15 Par « polymère soluble dans ladite huile volatile », on entend un polymère qui, lorsqu'il est introduit seul en une quantité en matière sèche au moins supérieure à 0,01% en poids et pour une quantité correspondante à celle envisagée pour la composition finale désirée, est soluble dans ladite huile volatile à température ambiante, généralement de l'ordre de 25 °C, et sous pression atmosphérique (750 mm de Hg, soit 10⁵ Pa).

20 Au sens de la présente invention, on désigne sous le terme de « polymère », un composé possédant au moins deux motifs de répétition, notamment au moins trois motifs de répétition, en particulier au moins dix motifs de répétition, voire au moins quinze motifs de répétition. Le polymère conforme à l'invention est généralement composé d'au moins deux motifs répétitifs de nature différente (copolymère). Les polymères utilisés dans 25 l'invention sont généralement d'origine synthétique et sont caractérisés par des masses molaires allant de 200 à 1000 000 g/mol, en particulier de 500 à 500 000 g/mol et plus particulièrement de 1000 à 300 000 g/mol.

30 Plus précisément, les polymères utilisés dans la présente invention sont des copolymères solubilisés et non cristallisés dans l'huile volatile à température ambiante et comportent obligatoirement au moins une partie cristallisable désignée A et au moins une partie non cristallisable dite amorphe, désignée B.

De part cette structure spécifique, ils possèdent avantageusement à la fois une affinité pour les cires grâce à la partie A et une affinité pour l'huile volatile grâce à la partie B et participent donc à ce titre efficacement à la dispersion des cires dans l'huile volatile.

5 La partie cristallisable des polymères utilisés dans la présente invention représente au moins 5%, en particulier au moins 10% et au plus 50%, et plus particulièrement de 30 à 50% en poids du poids total de chaque polymère.

La partie cristallisable A d'un copolymère selon l'invention peut être figurée par une chaîne pendante liée au squelette dudit polymère et/ou une séquence intégrée 10 directement dans ce squelette et/ou au moins une chaîne terminale. Ces copolymères peuvent être de toute structure chimique : copolymères statistiques, séquencés, greffés et/ou dendrimères.

De la même façon, la partie amorphe d'un copolymère selon l'invention peut être figurée par une chaîne pendante liée au squelette dudit copolymère et/ou une séquence 15 intégrée directement dans ce squelette et/ou au moins une chaîne terminale.

On entend désigner au sens de l'invention par le terme ou l'expression :

- « partie cristallisable A », un enchaînement d'au moins 5 motifs de répétition et tel que si l'on prenait l'homopolymère correspondant à ce motif de répétition, il serait caractérisé par un taux de cristallinité supérieur à 30%,

20 - « partie amorphe B », un enchaînement d'au moins 5 motifs de répétition et tel que si l'on prenait l'homopolymère correspondant à ce motif de répétition, il serait caractérisé par un taux de cristallinité inférieur à 5%, voire nul,

- « séquence intégrée au squelette », un groupement d'atomes constitué par la répétition d'une unité monomère, faisant partie de la chaîne principale du polymère,

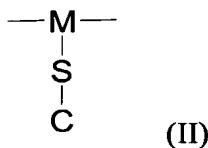
25 - « chaîne pendante ou groupement latéral », un groupement d'atomes figurant une ramification au niveau du squelette du polymère, et

- « chaîne terminale » un groupement d'atome situé à l'une au moins des extrémités du squelette.

30 a) Les copolymères statistiques

Les copolymères statistiques sont de préférence des polymères à chaînes pendantes cristallisables qui comportent des motifs résultant de la polymérisation d'au

moins deux monomères dont l'un au moins possède une chaîne latérale hydrophobe cristallisable appelée X qui peut être représenté par la formule II :



avec M représentant un atome du squelette polymérique, S représentant un espaceur, C 5 représentant un groupe cristallisable.

Les chaînes « -S-C » cristallisables peuvent être aliphatiques ou aromatiques, linéaires, ramifiées ou cycliques, éventuellement fluorées ou perfluorées. « S » représente notamment un groupe $(\text{CH}_2)_n$ ou $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ ou (CH_2O) , linéaire ramifié ou cyclique, avec n étant un nombre entier allant de 0 à 22. En particulier, « S » est un groupe linéaire.

10 En particulier, « S » et « C » sont différents.

Lorsque les chaînes « -S-C » cristallisables sont des chaînes aliphatiques hydrocarbonées, elles comportent des chaînes alkyles hydrocarbonées ayant au moins 11 atomes de carbone et au plus 40 atomes de carbone et en particulier au plus 24 atomes de carbone. Il s'agit notamment de chaînes aliphatiques ou chaînes alkyles possédant au 15 moins 12 atomes de carbone et en particulier, il s'agit de chaînes alkyles en $\text{C}_{12}\text{-C}_{24}$. Lorsqu'il s'agit de chaînes alkyles fluorées ou perfluorées, elles comportent au moins 6 atomes de carbone fluorés et notamment au moins 11 atomes de carbone dont au moins 6 atomes de carbone sont fluorés.

Comme exemple de polymères à chaîne(s) pendante(s) cristallisables, on peut 20 citer ceux comportant des motifs résultant de la polymérisation d'un ou plusieurs monomères suivants : les (méth)acrylates d'alkyle saturé avec le groupe alkyle en $\text{C}_{12}\text{-C}_{24}$, les (méth)acrylates de perfluoroalkyle avec un groupe alkyle perfluoro en $\text{C}_{12}\text{-C}_{15}$, les N-alkyl (méth)acrylamides avec le groupe alkyle en C_{12} à C_{24} avec ou sans atome de fluor, les esters vinyliques ou allyliques à chaînes alkyle ou perfluoro (alkyle) avec le groupe alkyle 25 en C_{12} à C_{24} (avec au moins 6 atomes de fluor pour une chaîne perfluoro alkyle), les éthers vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoro (alkyle) avec le groupe alkyle en C_{12} à C_{24} et au moins 6 atomes de fluor pour une chaîne perfluoro alkyle, les alpha-oléfines en C_{12} à C_{24} comme par exemple l'octadécène, les para-alkyl styrènes avec un groupe alkyle comportant de 12 à 24 atomes de carbone, leurs mélanges.

A titre illustratif de ces polymères utilisables dans la présente invention, on citera les copolymères (méth)acrylates d'alkyles linéaires et saturés en C₁₂ à C₃₀, constituant la partie cristallisable A et (méth)acrylates d'alkyles en C₄ à C₁₀ linéaires, ou en C₄ à C₃₀ ramifiés ou cycliques et/ou insaturés, constituant la partie amorphe B.

5 Parmi les copolymères d'esters vinyliques à groupes alkyles linéaires et saturés en C₁₂ à C₃₀ constituant la partie cristallisable A et d'esters vinyliques à groupes alkyles en C₄ à C₁₀ linéaires ou en C₄ à C₃₀ ramifiés ou cycliques et/ou insaturés constituant la partie amorphe B, on peut citer en particulier les copolymères d'acétate de vinyle et de stéarate de vinyle ou de stéarate d'allyle tel que le copolymère de stéarate d'allyle et d'acétate de 10 vinyle vendu sous la dénomination de « Mexomère PQ® » par la société CHIMEX.

Lorsque les polymères résultent d'une polycondensation, les chaînes cristallisables hydrocarbonées et/ou fluorées telles que définies ci-dessus, sont portées par un monomère qui peut être un diacide, un diol, une diamine ou un di-isocyanate.

15 **b) Les copolymères séquencés**

Ces copolymères sont constitués d'au moins deux types de séquences de nature chimique différente dont l'une est cristallisable et constitue la partie A. Dans le cas des copolymères séquencés, l'une au moins des séquences amorphes B doit être soluble dans l'huile volatile.

20 On peut citer par exemple :

- des copolymères séquencés d'oléfine ou de cyclooléfine à chaîne cristallisable comme ceux issus de la polymérisation séquencée :

- de cyclobutène, cyclohexène, cyclooctène, norbornène (c'est-à-dire bicyclo(2,2,1)heptène-2), 5-méthylnorbornène, 5-éthylnorbornène,

25 5,6-diméthylnorbornène, 5,5,6-triméthyl norbornène, 5-éthylidène-norbornène, 5-phényl-norbornène, 5-benzylnorbornène, 5-vinyl norbornène, 1,4,5,8-diméthano-1,2,3,4,4a,5,8a-octahydronaphthalène, dicyclopentadiène ou de leurs mélanges,

- avec l'éthylène, propylène, 1-butène, 3-méthyl-1-butène, 1-hexène, 4-méthyl-1-pentène, 1-octène, 1-décène, 1-éicosène ou leurs mélanges,

30 - les copolymères séquencés poly(butylènetéréphthalate)-b-poly(isoprène) hydrogénés séquencés ou multiséquencés, cités dans l'article "Study of morphological and

mechanical properties of PP/PBT" de B. Boutevin et al., *Polymer Bulletin*, 34, 117-123 (1995),

- les copolymères séquencés poly(éthylène)-b-copoly(éthylène/propylène) cités dans les articles "Morphology of semi-crystalline block copolymers of ethylene- (ethylene-alt-propylene)" de P. Rangarajan et al., *Macromolecules*, 26, 4640-4645 (1993) et " Polymer aggregates with crystalline cores : the system poly(ethylene)-poly(ethylene-propylene)" de P. Richter et al., *Macromolecules*, 30, 1053-1068 (1997), et

- les copolymères séquencés poly(éthylène)-b-poly(éthyléthylène) cités dans l'article général "Cristallization in block copolymers" de I.W. Hamley, *Advances in Polymer Science*, vol 148, 113-137 (1999).

Ces polymères peuvent présenter une unique séquence cristallisable ou une répétition de séquences cristallisables. Dans ce dernier cas, ces séquences cristallisables peuvent être de nature chimique identique ou différente.

15

c) Les copolymères à séquences cristallisables terminales

On peut citer par exemple dans cette catégorie :

- les polycondensats de type polyamide résultant de la condensation entre (α) au moins un acide choisi parmi les acides dicarboxyliques comprenant au moins 32 atomes de carbone tels que les acides gras dimères et (β) un alkylène diamine et en particulier l'éthylène diamine, dans lequel le polymère polyamide comprend au moins un groupe acide carboxylique terminal estérifié ou amidifié avec au moins un mono alcool ou une mono amine comprenant de 12 à 30 atomes de carbone linéaires et saturés, et en particulier, les copolymères d'éthylène diamine/dilinoléate de stéaryl tel que celui commercialisé sous la dénomination « Uniclear 100 VG[®] » par la Société ARIZONA CHEMICAL ; et

- les polycondensats polyesters lipophiles dont les extrémités sont estérifiées par un acide ou un alcool cristallisables constitué d'une chaîne carbonée linéaire saturée en C₁₂ à C₃₀, et en particulier, l'acide 12-polyhydroxystéarique dont au moins une des extrémités est estérifiée par l'acide stéarique, tel que le « Solperse 21000[®] » commercialisé par la société AVECIA.

A titre complémentaire et illustratif des copolymères selon l'invention, on peut citer en particulier les copolymères éthylène/acétate de vinyle, les copolymères éthylène/anhydride maléique, les copolymères séquencés butadiène hydrogéné/isoprène et les terpolymères éthylène/anhydride maléique/acétate de vinyle.

5

Le polymère soluble dans l'huile volatile et ayant au moins une partie cristallisable ou un mélange de tels polymères peut être présent dans la composition selon l'invention en une proportion allant de 0,01 % à 30 %, notamment de 0,1 à 20 % et en particulier de 1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

10

Eau et/ou solvant hydrosoluble

Selon une première variante de l'invention, les compositions proposées sont exemptes d'eau et de solvants hydrosolubles.

Selon une seconde variante de l'invention, les compositions proposées comprennent de l'eau et/ou au moins un solvant hydrosoluble en une teneur totale inférieure ou égale à 20 % en poids par rapport au poids de la composition.

Par « solvant hydrosoluble », on désigne un composé liquide à température ambiante et miscible à l'eau (miscibilité dans l'eau supérieure à 50 % en poids à 25 °C et pression atmosphérique).

20 Les solvants hydrosolubles éventuellement utilisables dans les compositions selon l'invention sont généralement en outre, volatils.

Parmi les solvants hydrosolubles pouvant être utilisés dans les compositions selon l'invention, on peut citer notamment les monoalcools inférieurs ayant de 1 à 5 atomes de carbone tels que l'éthanol et l'isopropanol, les glycols ayant de 2 à 8 atomes de carbone tels que l'éthylène glycol, le propylène glycol, le 1,3-butylène glycol et le dipropylène glycol, les cétones en C₃ et C₄ et les aldéhydes en C₂ à C₄.

25 L'eau et/ou le(s) solvant(s) hydrosoluble(s) peuvent être introduits en tant que tels dans la formulation selon l'invention ou y être incorporés par le biais, d'un ou plusieurs ingrédients constituant ladite composition. Ainsi de l'eau peut être notamment introduite dans la composition par le biais de l'introduction de latex ou de pseudolatex, c'est-à-dire de dispersion aqueuse de particules de polymère.

La présence d'eau et/ou de solvant(s) hydrosoluble(s) dans lesdites compositions peut être avantageuse pour augmenter l'adhérence de la composition sur les cils. En effet, plus le solvant non aqueux et notamment l'huile volatile est en quantité importante, plus l'application sur les cils est glissante en raison de la nature principalement « huileuse » de la composition. La substitution partielle du solvant non aqueux par un solvant hydrosoluble peut permettre de diminuer cet effet et d'augmenter ainsi l'adhérence sur les cils. Le maquillage obtenu peut alors être plus épais.

Dans cette variante de l'invention, la teneur en eau et/ou en solvant(s) hydrosoluble(s) peut notamment être supérieure ou égale à 0,5 %, en particulier varier de 1 à 18 % et plus particulièrement de 2 à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Polymère filmogène

La composition selon l'invention peut comprendre selon un mode de 15 réalisation particulier au moins un polymère filmogène.

Dans la présente invention, on entend par « polymère filmogène », un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

Dans la présente invention, sont classés dans cette catégorie, des polymères 20 généralement liposolubles comportant moins de 30% en poids de partie cristallisable dans les conditions de l'invention et en particulier n'en contenant pas.

Parmi les polymères filmogènes utilisables dans la composition de la présente invention, on peut citer les polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type polycondensat, les polymères d'origine naturelle, et leurs mélanges.

A titre d'exemple de polymère liposoluble, on peut citer les copolymères 25 d'ester vinylique (le groupe vinylique étant directement relié à l'atome d'oxygène du groupe ester et l'ester vinylique ayant un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de 1 à 24 atomes de carbone, lié au carbonyle du groupe ester) et d'au moins un autre monomère qui peut être un ester vinylique (différent de l'ester vinylique déjà présent), un 30 alkylvinyléther (dont le groupe alkyle comporte de 2 à 24 atomes de carbone), ou un ester allylique ou méthallylique (ayant un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de 1 à 24 atomes de carbone, lié au carbonyle du groupe ester). Ces copolymères peuvent être

réticulés à l'aide de réticulants qui peuvent être soit du type vinylique, soit du type allylique ou méthallylique, tels que le tétraallyloxyéthane, le divinylbenzène, l'octanedioate de divinyle, le dodécanedioate de divinyle, et l'octadécanedioate de divinyle.

5 Comme exemples de ces copolymères, on peut citer les copolymères : acétate de vinyle/laurate de vinyle, propionate de vinyle/laurate d'allyle, propionate de vinyle/laurate de vinyle, et diméthyl-2, 2 pentanoate d'allyle/laurate de vinyle.

10 Comme polymères filmogènes liposolubles, on peut également citer les homopolymères liposolubles, et en particulier ceux résultant de l'homopolymérisation d'esters vinyliques ayant de 9 à 22 atomes de carbone ou d'acrylates ou de méthacrylates d'alkyle, les radicaux alkyles ayant de 2 à 24 atomes de carbone.

15 Comme exemples d'homopolymères liposolubles, on peut citer notamment: les polylaurate de vinyle et le poly(méth)acrylates de lauryl, ces poly(méth)acrylates pouvant être réticulés à l'aide de diméthacrylate de l'éthylène glycol ou de tétraéthylène glycol.

Les copolymères et homopolymères liposolubles définis précédemment sont connus et notamment décrits dans la demande FR-A-2232303 ; ils peuvent avoir un poids moléculaire moyen en poids allant de 2.000 à 500.000 et en particulier de 4.000 à 200.000.

20 Comme polymères filmogènes liposolubles utilisables dans l'invention, on peut également citer les polyalkylènes et notamment les copolymères d'alcènes en C₂ à C₂₀, comme le polybutène, les alkylcelluloses avec un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou non en C₁ à C₈ comme l'éthylcellulose et la propylcellulose, les copolymères de la vinylpyrrolidone (VP) et notamment les copolymères de la vinylpyrrolidone et d'alcène en C₂ à C₄₀ et en particulier en C₃ à C₂₀. A titre d'exemple de copolymères de VP utilisables dans l'invention, on peut citer les copolymères de VP/acétate vinyle, VP/méthacrylate d'éthyle, la polyvinylpyrrolidone (PVP) butylée, VP/méthacrylate d'éthyle/acide méthacrylique, VP/eicosène, VP/hexadécène, VP/triacontène, VP/styrène et VP/acide acrylique/méthacrylate de lauryl.

25 Le polymère filmogène peut être également présent dans la composition sous la forme de particules en dispersion dans une phase aqueuse ou dans une phase solvant non aqueuse, connue généralement sous le nom de latex ou pseudolatex. Les techniques de préparation de ces dispersions sont bien connues de l'homme du métier.

Comme dispersion aqueuse de polymère filmogène, on peut utiliser les dispersions acryliques vendues sous les dénominations « Neocryl XK-90® », « Neocryl A-1070® », « Neocryl A-1090® », « Neocryl BT-62® », « Neocryl A-1079® » et « Neocryl A-523® » par la société AVECIA-NEORESINS, « Dow Latex 432® » par la société DOW 5 CHEMICAL, « Daitosol 5000 AD® » par la société DAITO KASEY KOGYO; ou encore les dispersions aqueuses de polyuréthane vendues sous les dénominations « Neorez R-981® » et « Neorez R-974® » par la société AVECIA-NEORESINS, les « Avalure UR-405® », « Avalure UR-410® », « Avalure UR-425® », « Avalure UR-450® », « Sancure 875® », « Sancure 861® », « Sancure 878® » et « Sancure 2060® » par la société 10 GOODRICH, « Impranil 85® » par la société BAYER, « Aquamere H-1511® » par la société HYDROMER ; les sulfopolyesters vendus sous le nom de marque « Eastman AQ® » par la société EASTMAN CHEMICAL PRODUCTS, les dispersions vinyliques comme le « Mexomère PAM » et aussi les dispersions acryliques dans l'isododécane comme le « Mexomère PAP » par la société CHIMEX.

15

Le polymère filmogène peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur en matières sèches allant de 0,1 % à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition, en particulier de 0,5 % à 25 % en poids, et plus particulièrement de 1 % à 20 % en poids.

20

La composition selon l'invention peut comprendre un agent plastifiant favorisant la formation d'un film avec le polymère filmogène. Un tel agent plastifiant peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée.

25

Matière colorante

La composition selon l'invention peut également comprendre au moins une matière colorante comme les matières pulvérulentes, les colorants liposolubles, les colorants hydrosolubles.

30

Les matières colorantes pulvérulentes peuvent être choisies parmi les pigments et les nacres.

Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, enrobés ou non. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane,

éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium, de zinc ou de cérium, ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, 5 strontium, calcium, aluminium.

Les nacres peuvent être choisies parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les 10 pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.

Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le D&C Red 17, le D&C Green 6, le β -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le D&C Yellow 11, le D&C Violet 2, le D&C Orange 5, le jaune quinoléine, le rocou.

Ses matières colorantes peuvent être présentes en une teneur allant de 0,01 à 15 30 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Charges

La composition selon l'invention peut en outre comprendre au moins une charge.

20 Les charges peuvent être choisies parmi celles bien connues de l'homme du métier et couramment utilisées dans les compositions cosmétiques. Les charges peuvent être minérales ou organiques, lamellaires ou sphériques. On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de polyamide comme le Nylon[®] commercialisé sous la dénomination « d'Orgasol[®] » par la société ATOCHEM, de poly- β -alanine et de 25 polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène comme le Téflon[®], la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrate de bore, les micro sphères creuses polymériques expansées telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme celles commercialisées sous la dénomination « d'Expancel[®] » par la société NOBEL INDUSTRIE, les poudres acryliques telles que celles commercialisées sous la 30 dénomination « Polytrap[®] » par la société DOW CORNING, les particules de polyméthacrylate de méthyle et les microbilles de résine de silicium (« Tospearls[®] » de TOSHIBA, par exemple), le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydro-

carbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (« Silica Beads® » de MAPRECONS), les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, et en particulier de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium.

Les charges peuvent représenter de 0,1 à 25 %, en particulier de 1 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition de l'invention peut comprendre, en outre, tout additif 10 cosmétiquement acceptable en particulier choisi parmi ceux usuellement utilisés en cosmétique tels que les antioxydants, les conservateurs, les parfums, les neutralisants, les plastifiants, les épaississants ou gélifiants, les fibres, les actifs cosmétiques et leurs mélanges.

Les gélifiants utilisables dans les compositions selon l'invention sont 15 généralement lipophiles et peuvent être organiques ou minéraux, polymériques ou moléculaires.

Comme gélifiant lipophile minéral, on peut citer les argiles éventuellement modifiées comme les hectorites modifiées par un chlorure d'ammonium d'acide gras en C₁₀ à C₂₂, comme l'hectorite modifiée par du chlorure de di-stéaryl di-méthyl ammonium 20 telle que, par exemple, celle commercialisée sous la dénomination de « Bentone 38V® » par la société ELEMENTIS.

On peut également citer la silice pyrogénée éventuellement traitée hydrophobe en surface dont la taille des particules est inférieure à 1 µm. Il est en effet possible de modifier chimiquement la surface de la silice, par réaction chimique générant une 25 diminution du nombre de groupes silanol présents à la surface de la silice. On peut notamment substituer des groupes silanol par des groupements hydrophobes : on obtient alors une silice hydrophobe. Les groupements hydrophobes peuvent être :

- des groupements triméthylsiloxyde, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de l'hexaméthyldisilazane. Des silices ainsi 30 traitées sont dénommées « Silica silylate » selon le CTFA (6^{ème} édition, 1995). Elles sont par exemple commercialisées sous les références « Aerosil R812® » par la société DEGUSSA, « CAB-O-SIL TS-530® » par la société CABOT,

- des groupements diméthylsilyloxyle ou polydiméthylsiloxane, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de polydiméthylsiloxane ou du diméthylchlorosilane. Des silices ainsi traitées sont dénommées « Silica diméthyl silylate » selon le CTFA (6^{ème} édition, 1995). Elles sont par exemple commercialisées sous les références « Aerosil R972[®] », et « Aerosil R974[®] » par la société DEGUSSA, « CAB-O-SIL TS-610[®] » et « CAB-O-SIL TS-720[®] » par la société CABOT.

La silice pyrogénée hydrophobe présente en particulier une taille de particules pouvant être nanométrique à micrométrique, par exemple allant d'environ de 5 à 200 nm.

10 Les gélifiants lipophiles organiques polymériques sont par exemple les organopolysiloxanes élastomériques partiellement ou totalement réticulés, de structure tridimensionnelle, comme ceux commercialisés sous les dénominations de « KSG6[®] », « KSG16[®] » et de « KSG18[®] » par la société SHIN-ETSU, de « Trefil E-505C[®] » et « Trefil E-506C[®] » par la société DOW-CORNING, de « Gransil SR-CYC[®] », 15 « SR DMF10[®] », « SR-DC556[®] », « SR 5CYC gel[®] », « SR DMF 10 gel[®] » et de « SR DC 556 gel[®] » par la société GRANT INDUSTRIES, de « SF 1204[®] » et de « JK 113[®] » par la société GENERAL ELECTRIC ; l'éthylcellulose comme celle vendue sous la dénomination d'« Ethocel[®] » par la société DOW CHEMICAL ; les galactommananes comportant de un à six, et en particulier de deux à quatre, groupes 20 hydroxyle par ose, substitués par une chaîne alkyle saturée ou non, comme la gomme de guar alkylée par des chaînes alkyle en C₁ à C₆, et en particulier en C₁ à C₃ et leurs mélanges. Les copolymères séquencés de type « dibloc » ou « tribloc » du type polystyrène/polyisoprène, polystyrène/polybutadiène tels que ceux commercialisés sous la 25 dénomination de « Luvitol HSB[®] » par la société BASF, du type polystyrène/copoly(éthylène-propylène) tels que ceux commercialisés sous la dénomination de « Kraton[®] » par la société SHELL CHEMICAL CO ou encore du type polystyrène/copoly(éthylène-butylène).

30 Parmi les gélifiants pouvant être utilisés dans les compositions selon l'invention, on peut encore citer les esters de dextrine et d'acide gras, tels que les palmitates de dextrine, notamment tels que ceux commercialisés sous les dénominations de « Rheopearl TL[®] » ou « Rheopearl KL[®] » par la société CHIBA FLOUR.

La composition selon l'invention peut en outre comprendre des fibres qui permettent une amélioration de l'effet allongeant.

Par « fibre », il faut comprendre un objet de longueur L et de diamètre D tel que L soit très supérieur à D, D étant le diamètre du cercle dans lequel s'inscrit la section de la fibre. En particulier, le rapport L/D (ou facteur de forme) est choisi dans la gamme allant de 3,5 à 2500, en particulier de 5 à 500, et plus particulièrement de 5 à 150.

Les fibres utilisables dans la composition de l'invention peuvent être des fibres d'origine synthétique ou naturelle, minérale ou organique. Elles peuvent être courtes ou longues, unitaires ou organisées par exemple tressées, creuses ou pleines. Leur forme peut être quelconque et notamment de section circulaire ou polygonale (carrée, hexagonale ou octogonale) selon l'application spécifique envisagée. En particulier, leurs extrémités sont épointées et/ou polies pour éviter de se blesser.

En particulier, les fibres ont une longueur allant de 1 μm à 10 mm, en particulier de 0,1 mm à 5 mm et plus particulièrement de 1 mm à 3,5 mm. Leur section peut être comprise dans un cercle de diamètre allant de 2 nm à 500 μm , en particulier allant de 100 nm à 100 μm et plus particulièrement de 1 μm à 50 μm . Le poids ou titre des fibres est souvent donné en denier ou décitex et représente le poids en gramme pour 9 km de fil. Les fibres selon l'invention peuvent en particulier avoir un titre choisi dans la gamme allant de 0,15 à 30 deniers et notamment de 0,18 à 18 deniers.

Les fibres peuvent être celles utilisées dans la fabrication des textiles et notamment des fibres de soie, de coton, de laine, de lin, des fibres de cellulose (notamment extraites notamment du bois, des légumes ou des algues), de rayonne, de polyamide (« Nylon[®] »), de viscose, d'acétate notamment d'acétate de rayonne, de poly-(p-phénylène-téraphthalamide) (ou d'aramide) notamment de « Kevlar[®] », de polymère acrylique notamment de polyméthacrylate de méthyle ou de poly 2-hydroxyéthyl méthacrylate, de polyoléfine et notamment de polyéthylène ou de polypropylène, de verre, de silice, de carbone notamment sous forme graphite, de polytétrafluoroéthylène (comme le « Téflon[®] »), de collagène insoluble, de polyesters, de polychlorure de vinyle ou de vinylidène, d'alcool polyvinyle, de polyacrylonitrile, de chitosane, de polyuréthane, de polyéthylène phtalate, des fibres formées d'un mélange de polymères tels que ceux mentionnés ci-dessus, comme des fibres de polyamide/polyester.

On peut aussi utiliser les fibres utilisées en chirurgie comme les fibres synthétiques résorbables préparées à partir d'acide glycolique et caprolactone (« Monocryl® » de chez JOHNSON & JOHNSON) ; les fibres synthétiques résorbables du type copolymère d'acide lactique et d'acide glycolique (« Vicryl® » de chez JOHNSON & JOHNSON) ; les fibres de polyester téréphthalique (« Ethibond® » de chez JOHNSON & JOHNSON) et les fils d'acier inoxydable (« Acier® » de chez JOHNSON & JOHNSON).

Par ailleurs, les fibres peuvent être traitées ou non en surface, enrobées ou non. Comme fibres enrobées utilisables dans l'invention, on peut citer des fibres de polyamides enrobées de sulfure de cuivre pour un effet anti-statique (par exemple le « R-STAT® » de chez RHODIA) ou un autre polymère permettant une organisation particulière des fibres (traitement de surface spécifique) ou traitement de surface induisant des effets de couleurs/hologrammes (fibre « Lurex® » de chez SILDOREX, par exemple).

En particulier, on utilise des fibres d'origine synthétiques et en particulier des fibres organiques, comme celles utilisées en chirurgie. Avantageusement, on peut utiliser des fibres insolubles dans l'eau.

Les fibres utilisables dans la composition selon l'invention sont en particulier des fibres de polyamide, de cellulose, de poly-p-phénylène téréphthalamide ou de polyéthylène. Leur longueur (L) peut aller de 0,1 mm à 5 mm, en particulier de 0,25 mm à 1,6 mm et leur diamètre moyen peut aller de 1 µm à 50 µm. En particulier, on peut utiliser les fibres de polyamide commercialisées par les Etablissements P. Bonte sous le nom de « Polyamide 0.9 Dtex 3 mm® », ayant un diamètre moyen de 6 µm, un titre d'environ 0,9 dtex et une longueur allant de 0,3 mm à 5 mm. On peut aussi utiliser les fibres de celluloses (ou de rayonne) ayant un diamètre moyen de 50 µm et une longueur allant de 0,5 mm à 6 mm comme celles vendues sous le nom de « Natural rayon flock fiber RC1BE – N003 – M04® » par la société CLAREMONT FLOCK. On peut également utiliser des fibres de polyéthylène comme celles vendues sous le nom de « Shurt Stuff 13 099 F® » par la société MINI FIBERS.

La composition selon l'invention peut également comprendre des fibres dites « rigides », par opposition aux fibres citées précédemment, qui ne sont pas des fibres rigides.

Les fibres rigides, initialement sensiblement droites, lorsqu'elles sont placées dans un milieu dispersant, ne voient pas leur forme sensiblement modifiée, ce qui se traduit

par la condition angulaire définie ci-après, reflétant une forme que l'on peut qualifier de toujours, sensiblement droite, linéaire. Cette condition d'angle reflète la rigidité des fibres qui peut difficilement être exprimée par un autre paramètre pour des objets ayant une taille aussi faible que les fibres rigides.

5 La rigidité des fibres se traduit par la condition angulaire suivante : avantageusement, au moins 50 % en nombre, en particulier au moins 75 % en nombre, et plus particulièrement au moins 90 % en nombre des fibres sont telles que l'angle formé entre la tangente à l'axe central longitudinal de la fibre et la droite reliant ladite extrémité au point sur l'axe central longitudinal de la fibre correspondant à la moitié de la longueur
10 de la fibre soit inférieur à 15° et l'angle formé entre la tangente à l'axe central longitudinal de la fibre en un point situé à mi-longueur de la fibre et la droite reliant l'une des extrémités au point sur l'axe central longitudinal de la fibre correspondant à la moitié de la longueur de fibre soit inférieur ou égal à 15°, pour une même longueur de fibre allant de 0,8 mm à 5 mm, en particulier allant de 1 mm à 4 mm, plus particulièrement allant de
15 1 mm à 3 mm, voire de 2 mm.

Avantageusement, l'angle, mentionné ci-dessus, est mesuré aux deux extrémités de la fibre et en un point situé à mi-longueur de la fibre, en d'autres termes, on effectue dans ce cas trois mesures et la moyenne des angles mesurés est inférieure ou égale à 15°.

20 Notamment, la tangente, en tout point de la fibre, forme un angle inférieur à 15°.

25 Dans la présente demande, l'angle formé par la tangente en un point de la fibre est l'angle formé entre la tangente à l'axe central longitudinal de la fibre audit point de la fibre et la droite reliant l'extrémité de la fibre la plus proche dudit point au point sur l'axe central longitudinal de la fibre correspondant à la moitié de la longueur de la fibre.

Généralement, les fibres rigides utilisables dans la composition selon l'invention ont la même longueur de fibre ou une longueur sensiblement identique.

30 Plus précisément lorsque l'on observe au microscope, avec un objectif permettant un grossissement de 2,5 et avec une vision plein champ, un milieu dans lequel sont dispersées les fibres rigides à une concentration des fibres de 1 % en poids, un nombre majoritaire de fibres rigides, c'est-à-dire au moins 50 % en nombre des fibres rigides, en particulier au moins 75 % en nombre des fibres rigides, et plus particulièrement au moins

90 % en nombre des fibres rigides, doivent satisfaire à la condition angulaire définie plus haut. La mesure conduisant à la valeur de l'angle est effectuée pour une même longueur de fibres, cette longueur est comprise dans la gamme allant de 0,8 mm à 5 mm, en particulier de 1 à 4 mm, plus particulièrement de 1 à 3 mm, voire de 2 mm.

5 Le milieu dans lequel est réalisée l'observation est un milieu dispersant assurant une bonne dispersion des fibres rigides, par exemple de l'eau, un gel aqueux d'argile ou de polyuréthane associatif. On peut même réaliser une observation directe de la composition contenant les fibres rigides. Un échantillon de la composition ou de la dispersion préparée est placé entre lame et lamelle pour l'observation au microscope avec
10 un objectif permettant un grossissement de 2,5 et avec une vision plein champ. La vision plein champ permet de voir les fibres dans leur intégralité.

15 Les fibres rigides peuvent être choisies parmi les fibres d'un polymère synthétique choisi parmi les polyesters, les polyuréthanes, les polymères acryliques, les polyoléfines, les polyamides, en particulier les polyamides non aromatiques et les polyimides-amides aromatiques.

Comme exemples de fibres rigides, on peut citer les fibres :

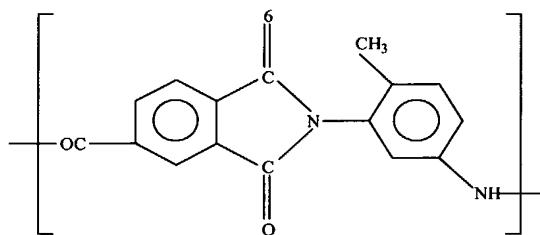
- de polyesters, telles que celles obtenues par découpe de fils vendus sous les dénominations « FIBRE 255-100-R11-242T TAILLE 3 MM (section octalobée)[®] », « FIBRE 265-34-R11-56T TAILLE 3 MM (section ronde)[®] », « FIBRE COOLMAX 50-34-591 TAILLE 3 MM (section tétralobée)[®] » par la société DUPONT DE NEMOURS ;
20 - de polyamide, telles que celles vendues sous les dénominations « TRILOBAL NYLON 0.120-1.8 DPF[®] » ; « TRILOBAL NYLON 0.120-18 DPF[®] » ; « NYLON 0.120-6 DPF[®] » par la société CELLUSUEDE PRODUCTS ; ou obtenues par découpe de fils vendus sous la dénomination « FIBRE NOMEX BRAND 430 TAILLE 25 3 MM[®] » par la société DUPONT DE NEMOURS ;
- de polyimide-amide telles que celles vendues sous les dénomination « KERMEL[®] », « KERMEL TECH[®] » par la société RHODIA ;
- de poly-(p-phénylène-téréphthalamide) (ou d'aramide) notamment vendues sous la dénomination « Kevlar[®] » par la société DUPONT DE NEMOURS ;
30 - des fibres à structure multicouche comprenant des couches alternées de polymères choisis parmi les polyesters, les polymères acryliques, les polyamides, telles que celles décrites dans les documents EP-A-6921217, EP-A-686858 et US-A-5472798. De

telles fibres sont vendues sous les dénominations « Morphotex® », « Teijin Teton Morphotex® » par la société TEIJIN.

Les fibres rigides particulièrement préférées sont les fibres de polymide-amide aromatiques.

5 Des fils ou fibres de polyimide-amide, qui peuvent être utilisés pour les compositions de l'invention, sont décrits, par exemple, dans le document de R. PIGEON et P. ALLARD, Chimie Macromoléculaire Appliquée, 40/41 (1974), pages 139-158 (n° 600), ou bien encore dans les documents US-A-3 802 841, FR-A-2 079 785, EP-A1-0 360 728, EP-A-0 549 494, auxquels on pourra se référer.

10 Les fibres de polyimide-amide aromatique préférées sont des fibres de polyimide-amide comprenant des motifs répétitifs de formule :



obtenus par polycondensation du toluylène diisocyanate et de l'anhydride triméllitique.

15 Les fibres peuvent être présentes dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,01 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, en particulier de 0,1 % à 5 % en poids, et plus particulièrement de 0,3 % à 3 % en poids.

20 Comme actifs cosmétiques pouvant être utilisés dans les compositions selon l'invention, on peut citer notamment des émollients, des hydratants, des vitamines et des filtres en particulier solaires.

25 Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir les éventuels additifs complémentaires et/ou leur quantité de telle manière que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

CARACTERISATIONS RHEOLOGIQUES

La composition selon l'invention peut être en outre caractérisée par son comportement viscoélastique, notamment à l'aide de différents paramètres rhéologiques.

De façon générale, un matériau est dit viscoélastique quand, sous l'effet du cisaillement, il possède à la fois les caractéristiques d'un matériau purement élastique, c'est à dire capable de stocker de l'énergie et les caractéristiques d'un matériau purement visqueux, c'est à dire capable de dissiper de l'énergie.

Plus particulièrement, le comportement viscoélastique des compositions conformes à l'invention peut être caractérisé par son module de rigidité G , son élasticité δ et son seuil d'écoulement τ_c ; ces paramètres sont notamment définis dans l'ouvrage « Initiation à la rhéologie », G. Couarrazé et J.L. Grossiord, 2^{ème} édition, 1991, Edition Lavoisier-Tec 1 Doc.

Ces paramètres sont déterminés par des mesures effectuées à $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ à l'aide du rhéomètre à contrainte imposée « Haake RheoStress 600[®] » de la société THERMORHEO, équipé d'un mobile en acier inoxydable à géométrie plan/plan, le plan ayant un diamètre de 20 mm et un entrefer (distance entre le plan inférieur - appelé plan stator - sur lequel est déposée la composition et le plan supérieur – appelé plan rotor) de 0,3 mm. Les deux plans sont striés pour limiter les phénomènes de glissement aux parois des plans.

Les mesures dynamiques sont réalisées en appliquant une variation harmonique de la contrainte. Dans ces expériences, les amplitudes du cisaillement, de la vitesse de cisaillement et de la contrainte sont faibles de manière à rester dans les limites du domaine viscoélastique linéaire du matériau (conditions permettant d'évaluer les caractéristiques rhéologiques de la composition au repos).

Le domaine linéaire viscoélastique est généralement défini par le fait que la réponse du matériau (i.e. la déformation) est à tout moment directement proportionnelle à la valeur de la force appliquée (i.e. la contrainte). Dans ce domaine, les contraintes appliquées sont faibles et le matériau subit des déformations sans modifier sa structure microscopique. Dans ces conditions, le matériau est étudié « au repos » et de façon non destructive.

La composition est soumise à un cisaillement harmonique selon une contrainte $\tau(t)$ variant de façon sinusoïdale selon une pulsation ω ($\omega = 2\pi v$, v étant la fréquence du cisaillement appliqué). La composition ainsi cisaiillée subie une contrainte $\tau(t)$ et répond

selon une déformation $\gamma(t)$ correspondant à des micro déformations pour lesquelles le module de rigidité varie peu en fonction de la contrainte imposée.

La contrainte $\tau(t)$ et la déformation $\gamma(t)$ sont définies respectivement par les relations suivantes :

$$5 \quad \tau(t) = \tau_0 \cos(\omega \cdot t) \quad \gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega \cdot t - \delta)$$

τ_0 étant l'amplitude maximale de la contrainte et γ_0 étant l'amplitude maximale de la déformation. δ est l'angle de déphasage entre la contrainte et la déformation.

Les mesures sont effectuées à une fréquence de 1 Hz ($\nu = 1$ Hz).

On mesure ainsi l'évolution du module de rigidité G (correspondant au rapport 10 de τ_0 sur γ_0) et de l'élasticité δ (correspondant à l'angle de déphasage de la contrainte appliquée par rapport à la déformation mesurée) en fonction de la contrainte $\tau(t)$ appliquée.

On mesure en particulier la déformation de la composition pour la zone de contrainte dans laquelle la variation du module de rigidité G et de l'élasticité δ est inférieure à 7% (zone des microdéformations) et on détermine ainsi les paramètres dits 15 « plateaux » G_p et δ_p . La contrainte seuil τ_c (correspondant à la force minimale qu'il est nécessaire d'appliquer à la composition pour provoquer son écoulement) est déterminée à partir de la courbe $\delta = f(\tau)$ et correspond à la valeur de τ pour laquelle $\delta(\tau_c) = 1,05 \delta_p$.

Le comportement viscoélastique des compositions selon l'invention peut être notamment caractérisé par un module de rigidité plateau G_p inférieur ou égal à 35 000 Pa, 20 notamment inférieur ou égal à 30 000 Pa, en particulier inférieur ou égal à 28 000 Pa, et plus particulièrement inférieur ou égal à 25 000 Pa, voire à 20 000 Pa.

Les compositions conformes à l'invention peuvent par ailleurs posséder un seuil d'écoulement τ_c allant de 10 Pa à 200 Pa, et en particulier allant de 20 Pa à 100 Pa.

25 PROCEDE DE PREPARATION

Le procédé de préparation des compositions selon l'invention dépend en particulier de la nature de la ou des cires utilisées. Il dépend en particulier du fait que les cires soient de type traditionnel ou de type micro cire telles que définies précédemment. Pour les cires de type traditionnel, il dépend de plus du point de fusion commençante de 30 ladite cire.

Dans une première variante, la ou les cire(s) utilisée(s) sont de type traditionnel et présentent un point de fusion commençante inférieur à 45 °C.

Dans un tel cas, les compositions de l'invention peuvent être préparées de manière standard par chauffage des cires jusqu'à fusion complète puis introduction dans une huile volatile. Le mélange ainsi obtenu est soumis à une agitation mécanique jusqu'à refroidissement à température ambiante. Lorsque la composition comprend un polymère soluble dans l'huile volatile et ayant une partie cristallisable, celui-ci est généralement introduit avec l'huile volatile mais peut aussi l'être postérieurement.

L'eau et/ou le(s) solvant(s) hydrosoluble(s) et les éventuels ingrédients supplémentaires peuvent être introduits dans les produits de départ ou éventuellement pendant le refroidissement ou dans la composition terminée.

Dans une deuxième variante, la ou les cire(s) utilisée(s) sont de type traditionnel. Leur point de fusion commençante peut être inférieur, égal ou supérieur à 45 °C.

Dans une telle variante, les compositions de maquillage des fibres kératiniques sont généralement obtenues par chauffage de la cire ou d'un mélange de plusieurs cires à une température supérieure à la température de fusion de la cire ayant le point de fusion le plus élevé jusqu'à fusion complète, puis malaxage et refroidissement en continu jusqu'à température ambiante.

L'huile volatile peut être ajoutée au cours du malaxage ou préalablement à la mise en œuvre de celui-ci.

Il semble que le fait de malaxer la composition au lieu de l'agiter selon un procédé conventionnel favorise la cristallisation de la cire sous forme de fins cristaux formant des particules de faible taille. Il semble en outre que ce malaxage casse les agrégats de particules éventuellement formés conduisant dans la composition terminée, à une dispersion sensiblement homogène de particules de cire de petite taille.

L'opération de malaxage peut être effectuée, par exemple, dans un broyeur à cylindres comportant deux cylindres tournant en sens inverse entre lesquels passe la pâte ou plus avantageusement dans un malaxeur bi-vis en continu qui permet d'obtenir une pâte de qualité très constante de façon reproductible.

Les conditions dans laquelle l'opération de malaxage peut être effectuée sont décrites dans la demande de brevet FR 94-00756 dont le contenu est incorporé à la présente demande par référence.

5 Lorsque la composition comprend de l'eau et/ou un solvant hydrosoluble et/ou d'éventuels ingrédients supplémentaires, ceux-ci peuvent être introduits dans les produits de départ ou éventuellement au cours du malaxage pendant le refroidissement ou dans la composition terminée.

10 En particulier, lorsque la composition comprend au moins un polymère soluble dans l'huile volatile et ayant une partie cristallisable, celui-ci est en particulier introduit préalablement à la mise en œuvre du malaxage, séparément ou avec l'huile volatile.

15 Ce mode de préparation des compositions présente en particulier l'avantage de permettre l'incorporation de composés thermosensibles comme certains actifs étant donné qu'il permet leur introduction à une température compatible avec leur stabilité et grâce au faible temps de séjour dans le malaxeur.

Dans une troisième variante de l'invention, la ou les cire(s) utilisée(s) sont des micro cires telles que définies précédemment.

20 De part sa formulation à l'état de particules, une telle cire peut être utilisée directement à une température inférieure à sa température de fusion. En d'autres termes dans ce mode de réalisation particulier de préparation des compositions selon l'invention, on disperse directement les particules de micro cires dans la phase continue, et non pas en les y formant par l'intermédiaire d'étapes de fusion/recristallisation.

25 Cette étape de dispersion de la cire peut être en particulier effectuée à une température inférieure à la température de fusion de la cire et notamment à température ambiante, ce qui est bien entendu avantageux en terme de facilité de mise en œuvre du procédé de préparation.

30 L'huile volatile est choisie parmi celles définies précédemment. Dans ce mode de réalisation particulier de procédé de préparation, l'eau et/ou le(s) solvant(s) hydrosoluble(s) et/ou les ingrédients supplémentaires tels que définis précédemment, peuvent être ajoutés selon les cas soit dans les produits de départ, soit dans la composition terminée.

Dans une quatrième variante de l'invention, le procédé de préparation des compositions met en œuvre à la fois au moins une cire de type traditionnel et au moins une micro cire telles que définies précédemment. Dans un tel cas, on introduit généralement d'abord la cire de type traditionnel ou le mélange de cires de type traditionnel sous formes 5 fondues à l'huile volatile, le cas échéant en mélange avec au moins un polymère soluble dans l'huile volatile et ayant une partie cristallisable puis on agite ou malaxe le mélange ainsi obtenu pendant son refroidissement. La micro cire ou le mélange de micro cires n'est introduit que lorsque la température du mélange contenant la cire de type traditionnel est inférieure à la température de fusion de ladite micro cire ou inférieure à la température de 10 fusion de la micro cire du mélange de micro cires ayant la température de fusion la plus basse, et notamment à température ambiante.

Là encore, l'eau et/ou le(s) solvant(s) hydrosoluble(s) et les éventuels ingrédients supplémentaires peuvent être ajoutés selon les cas soit dans les produits de départ, soit dans la composition terminée, soit encore lorsque la composition est malaxée, 15 au cours du refroidissement.

La présente invention a encore pour objet un procédé de maquillage des fibres kératiniques, dans lequel on applique sur lesdites fibres kératiniques notamment les cils, une composition telle que définie précédemment.

20 Les compositions de l'invention peuvent être en particulier appliquées sur les cils, à l'aide d'une brosse ou d'un peigne.

L'effet épaississant du maquillage, utilisant la composition de l'invention peut par ailleurs être renforcé en sélectionnant tout particulièrement le dispositif pour l'application de ladite composition.

25 En l'occurrence, il est particulièrement avantageux de procéder, dans le cas du maquillage des cils, à l'application de ladite composition avec une brosse de maquillage telle que décrite dans les brevets FR 2 701 198, FR 2 605 505, EP 792 603 et EP 663 161.

Les exemples qui suivent sont présentés à titre illustratif et non limitatif de l'invention.

30

Protocole de préparation des compositions

a. Procédé de préparation des compositions ne comprenant que des cires sous forme de microparticules

Dans au moins une huile volatile, éventuellement en mélange avec au moins un polymère soluble dans ladite huile et ayant au moins une partie cristallisable, et dans un tel cas le mélange ayant été préalablement chauffé à une température de 45 °C, puis refroidi jusqu'à température ambiante, on disperse sous agitation les matières colorantes ainsi que le gélifiant. Sous agitation, on ajoute alors la cire sous forme de microparticules, ainsi que le cas échéant, les ingrédients restants de la composition.

10 L'eau et/ou le(s) solvant(s) hydrosoluble(s) sont en particulier dispersés progressivement sous agitation.

b. Préparation des compositions comprenant à la fois des cires de type traditionnel et des cires sous forme de microparticules

Dans au moins une huile volatile, éventuellement en mélange avec au moins un polymère soluble dans ladite huile volatile et ayant au moins une partie cristallisable, et dans un tel cas le mélange ayant été préalablement chauffé à une température de 45 °C, puis refroidi jusqu'à température ambiante, on disperse sous agitation les matières colorantes ainsi que le gélifiant. Le mélange obtenu est ensuite chauffé à 45 °C puis le mélange des cires traditionnelles préalablement chauffées jusqu'à fusion complète est ajouté progressivement. On laisse le mélange ainsi obtenu revenir à température ambiante sous agitation. On ajoute alors la cire sous forme de microparticules, ainsi que le cas échéant, les ingrédients restants de la composition.

25 L'eau et/ou le(s) solvant(s) hydrosoluble(s) sont en particulier dispersés progressivement sous agitation.

c. Préparation des compositions à l'aide d'un malaxeur bi-vis en continu

La préparation s'effectue dans un malaxeur bi-vis en continu tel que le modèle « BC-21 » de la société CLEXTRAL et se fait dans les conditions suivantes :

- température d'entrée : 100 °C
- température de sortie : 20 °C
- débit = 3 kg/h
- vitesse des vis : 600 tours/min.

Les cires préalablement fondues sont introduites en tête du malaxeur en même temps que l'huile volatile et les autres ingrédients puis le mélange est refroidi sous malaxage bi-vis en continu jusqu'à la température de sortie.

5

Mesures des caractéristiques physiques

La mesure de la teneur en matière sèche est réalisée selon le protocole décrit précédemment.

10 Les mesures de rhéologie ont été effectuées selon les protocoles décrits précédemment en utilisant un rhéomètre à contrainte imposée « Haake RheoStress 600[®] » dans les conditions suivantes :

- 15
- température de mesure 25 °C,
 - palier de 180 sec à 25 °C avant le début de la mesure,
 - balayage en contrainte de 1 à 10 000 Pa,
 - fréquence de mesure : 1 Hz.

Exemple 1

20 On a préparé un mascara waterproof selon le procédé b) ayant la composition suivante :

	- Cire d'abeille	8,67 g
	- Micro cire de Carnauba (« MicroCare 350 [®] » de MICRO POWDERS)	24,2 g
	- Micro cire synthétique (« MicroEase 114S [®] » de MICRO POWDERS)	2,02 g
	- Polylaurate de vinyle (« Mexomère PP [®] » de CHIMEX)	0,66 g
	- Conservateur	0,2 g
25	- Colorant	5,7 g
	- Bentonite	3,6 g
30	- Carbonate de propylène	1,18 g

- Copolymère stéarate d'allyle / acétate de vinyle (« Mexomère PQ® » de CHIMEX)	6,5 g
- Isododécane	47,27 g

5 On a étudié différentes caractéristiques *in vitro* de cette composition selon les protocoles décrits précédemment. Les résultats sont présentés dans le tableau I ci-dessous :

Caractéristiques Composition	[Cire] (% m)	[huile volatile] (% m)	ES (% m)	Gp (Pa)	τ_c (Pa)
Exemple 1	34,9	47,3	53,0	1 000	9

TABLEAU I

10 La composition obtenue présente donc une teneur en matière sèche très élevée (supérieure à 50 %) qui est supérieure à la proportion en huile volatile de la composition.

La composition s'applique facilement sur les cils et sèche rapidement.

Exemples 2 et 3

15 On a préparé selon le procédé a), deux mascaras waterproof ayant respectivement les compositions présentées dans le tableau II ci-dessous (dans ce tableau, les quantités indiquées sont en pourcentage pondéral et exprimées par rapport au poids total de la composition) :

	Exemple 2	Exemple 3
Micro cire de carnauba (« MicroCare 350® » de MICRO POWDERS)	45	***
Micro cire synthétique (« MicroEase 114S® » de MICRO POWDERS)	***	45
Colorant	6	6
Bentonite	3,6	3,6
Carbonate de propylène	1,18	1,18
Copolymère stéarate d'allyle / acétate de vinyle (« Mexomère PQ® » de CHIMEX)	6	6
Isododécane	38,22	38,22

TABLEAU II

On a étudié les différentes caractéristiques de ces compositions *in vitro* selon les protocoles décrits précédemment.

Les résultats sont présentés dans le tableau III ci-dessous :

5

Caractéristiques Compositions	[Cire] (% m)	[Huile volatile] (% m)	ES (% m)	Gp (Pa)	τ_c (Pa)
Exemple 2	45	38,2	61,8	3 000	40
Exemple 3	45	38,2	61,8	160	25

TABLEAU III

On constate que les compositions obtenues présentent des teneurs en matière sèche supérieures à 60 % tout en présentant des modules de rigidité faibles et donc une souplesse satisfaisante.

10

Ces formulations s'appliquent particulièrement bien sur les cils, sèchent très rapidement, et conduisent à un maquillage donnant un épaississement des cils très important.

Exemples 4 à 7

15

On a préparé quatre mascaras waterproof selon le procédé décrit en b) par mélange des ingrédients présentés dans le tableau IV ci-dessous (dans ce tableau, les quantités indiquées sont en pourcentage pondéral et exprimées par rapport au poids total de la composition).

	Exemple 4	Exemple 5	Exemple 6	Exemple 7
Cire d'abeille	8,67	8,67	13	13
Micro Cire de carnauba (``MicroCare 350®'' de MICRO POWDERS)	12,2	16,2	18,37	18,37
Micro Cire synthétique (``MicroEase 114S®'' de MICRO POWDERS)	6,52	6,52	6,52	6,52
Polylaurate de vinyle (``Mexomère PP®'' de CHIMEX)	0,66	0,66	***	***
Conservateur	0,2	0,2	0,2	0,2
Colorant	5,7	5,7	5,7	5,7
Hectorite modifiée (``Bentone 38V®'' d'ELEMENTIS)	3,6	3,6	3,6	3,6
Carbonate de propylène	1,18	1,18	1,18	1,18
Copolymère vinyle pyrrolidone/1-Eicosène (``Antaron V 220®'' d'ISP)	***	5	***	***
Copolymère stéarate d'allyle/acétate de vinyle (``Mexomère PQ®'' de CHIMEX)	6,5	6,5	6,5	6,5
Copolymère éthylènediamine/dilinoléate de stéaryle (``Uniclear 100 VG®'' d'ARIZONA CHEMICAL)	3	3	1,5	1,5
Copolymère acétate de vinyle/t-butyl benzoate de vinyle/acide crotonique en dispersion aqueuse à 26,3 % de MA (``Mexomère PAM®'' de CHIMEX)	3	3	***	***
Copolymère acrylate d'éthyle/méthacrylate de méthyle (80/20) en dispersion aqueuse à 50 % MA (``Daitosol 5000 AD®'' de DAITO)	9	***	***	***
Eau	***	***	7,32	***
Isododécane	39,77	39,77	36,11	43,43

TABLEAU IV

Les compositions des exemples 4 et 5 comprennent en fait de l'eau en des proportions respectives de 6,5 et 2,1 % en poids par rapport au poids total de la composition, l'eau provenant des latex utilisés, à savoir le « Mexomère PAM® » de la société CHIMEX et le « Daitosol 5000 AD® » de la société DAITO.

5 On a étudié différentes caractéristiques *in vitro* de ces compositions selon les protocoles décrits précédemment.

Les résultats sont présentés dans le tableau V ci-dessous.

Caractéristiques Compositions	[cire] (% m)	[huile volatile] (% m)	ES (%m)	Gp (Pa)	τ_c (Pa)
Exemple 4	27,4	39,8	53	6000	53,7
Exemple 5	27,4	39,8	57,5	7000	60
Exemple 6	37,9	36,1	56,5	13000	70
Exemple 7	37,9	43,4	56,8	2800	20

TABLEAU V

10 **Exemple 8**

On a préparé selon le procédé décrit en c) un mascara waterproof ayant la composition suivante :

- Cire collante
(<< Kester Wax K 82 P® » de la société KOSTER KEUNEN) 32 g
- 15 - Palmitate de dextrine (<< Rheopearl KL® » de CHIBA FLOUR) 5,32 g
- Copolymère acétate de vinyle/stéarate d'allyle (65/35)
(<< Mexomère PQ® » de CHIMEX) 2,5 g
- Polylaurate de vinyle (<< Mexomère PP® » de CHIMEX) 0,75 g
- Stéarate de l'oligomère de l'acide 12-hydroxystéarique
(<< Solsperse 21000® » d'AVECIA) 0,10 g
- 20 - Silice 10 g
- Talc 0,84 g
- Pigments 4,62 g
- Conservateurs qs
- 25 - Alcool éthylique à 96 degrés non dénaturé 3 g

- Isododécane 40,96 g

On a étudié différentes caractéristiques *in vitro* de cette composition selon les protocoles décrits précédemment.

Les résultats sont présentés dans le tableau VI ci-dessous.

5

Caractéristiques Composition	[cire] (%m)	[huile volatile] (% m)	ES (%m)	Gp (Pa)	tc (Pa)
Exemple 8	32	40,96	56,0	13 000	90

TABLEAU VI

La composition obtenue présente donc également une teneur en matière sèche très élevée, supérieure à sa teneur en huile volatile. Elle présente en outre un module de 10 rigidité plateau suffisamment faible pour permettre son utilisation dans des conditions satisfaisantes.

Le mascara ainsi réalisé s'applique facilement sur les cils, sèche très rapidement, et permet d'obtenir un maquillage épais des cils et non collant. Les cils sont bien séparés.

15

Exemple 9

On a préparé selon le procédé décrit en c) un mascara waterproof ayant la composition suivante :

- Cire microcristalline (« Microwax HW® » de PARAMELT) 30 g
- Hectorite modifiée (« Bentone 38V® » d'ELEMENTIS) 5 g
- Carbonate de propylène 1,7 g
- Pigments 15 g
- Alcool éthylique 3,0 g
- Isododécane 45,3 g

25

Cette composition présente une teneur en matière sèche de 51,7 % en poids par rapport au poids total de la composition et une teneur en huile volatile de 45,3 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Exemple 10

On a préparé selon le procédé décrit en c) un mascara waterproof ayant la composition suivante :

	- Cire microcristalline (« Microwax HW® » de PARAMELT)	38 g
5	- Copolymère acétate de vinyle/stéarate d'allyle (« Mexomère PQ® » de CHIMEX)	2,21 g
	- Polylaurate de vinyle (« Mexomère PP® » de CHIMEX)	0,75 g
	- Pigments	4,62 g
	- Stéarate de l'oligomère de l'acide 12-hydroxystéarique (« Solsperse 21000® » d'AVECIA)	0,27 g
10	- Huile de parléam	10 g
	- Alcool éthylique	3,0 g
	- Isododécane	40,11 g

15 Cette composition présente une teneur en matière sèche de 56,89 % en poids par rapport au poids total de la composition et une teneur en huile volatile de 40,11 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Exemples 11 et 12

20 On a préparé deux mascaras waterproof selon le procédé décrit en c) par mélange des ingrédients présentés dans le tableau VII ci-dessous (dans ce tableau, les quantités indiquées sont en pourcentage pondéral et exprimées par rapport au poids total de la composition).

	Exemple 11	Exemple 12
Cire microcristalline (« Microwax HW® » de PARAMELT)	30	xxx
Cire de carnauba	xxx	30
Hectorite modifiée (« Bentone 38V® » d'ELEMENTIS)	5	5
Pigment	15	15
Isododécane	50	50

Ces compositions présentent les caractéristiques récapitulées dans le tableau VIII ci-dessous.

Caractéristiques Compositions	[huile volatile] (% m)	ES (% m)
Exemple 11	50	50
Exemple 12	50	50

5

TABLEAU VIII

Les compositions obtenues présentent des teneurs en matière sèche égales à leur teneur en huile volatile.

Ces compositions s'appliquent bien sur les cils et sèchent rapidement.

10

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique de maquillage de fibres kératiniques comprenant au plus 20 % en poids d'eau et/ou de solvant hydrosoluble par rapport au poids total de la composition, caractérisée en ce qu'elle contient au moins une cire en une teneur supérieure à 3 % en poids par rapport au poids total de ladite composition, et au moins une huile volatile en une teneur totale en huile(s) volatile(s) inférieure ou égale à la teneur en matière sèche de ladite composition.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite teneur en matière sèche est supérieure ou égale à 40 %, notamment supérieure ou égale à 43 %, en particulier supérieure ou égale à 45 %, et plus particulièrement supérieure ou égale à 47 %, voire à 49 % en poids par rapport au poids total de la composition.

3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite huile volatile représente plus de 50 % en poids d'un milieu solvant non aqueux.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite teneur totale en huile(s) volatile(s) est de 5 % à 50 % en poids, notamment de 10 % à 45 % en poids, en particulier inférieure ou égale à 40 % en poids et plus particulièrement de 20 % à 38 % par rapport au poids total de la composition.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite huile volatile est choisie parmi les huiles hydrocarbonées, les huiles siliconées et/ou fluorées.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une huile volatile hydrocarbonée choisie parmi les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbones, notamment les alcanes ramifiés en C₈-C₁₆ comme les isoalcanes en C₈-C₁₆ d'origine pétrolière tel que l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane, les esters ramifiés en C₈-C₁₆, le néopentanoate d'iso-hexyle, et les distillats de pétrole.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite cire est choisie parmi les cires, solides et rigides à température ambiante ayant un point de fusion supérieur ou égal à 30 °C, en particulier supérieur ou égal à 45 °C, notamment supérieur ou égal à 55 °C.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédente, caractérisée en ce que la cire est choisie parmi les cires hydrocarbonées comme la cire d'abeille, la cire de lanoline, les cires d'insectes de Chine, la cire de sumac, les paraffines, les cires de polyéthylène, les copolymères cireux ainsi que leurs esters ; les cires obtenues 5 par hydrogénéation catalytique d'huiles animales ou végétales ayant des chaînes grasses, linéaires ou ramifiées en C₈-C₃₂ comme l'huile de jojoba partiellement hydrogénée isomérisée trans, l'huile de tournesol hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée, l'huile de lanoline hydrogénée et le tétrastéarate de di-(triméthylol-1,1,1 propane) et les cires obtenues par hydrogénéation d'huile de ricin estérifiée avec 10 l'alcool cétylique.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que la cire est choisie parmi les cires possédant un collant supérieur ou égal à 0,7 N.s, en particulier supérieur ou égal à 1 N.s, et une dureté inférieure ou égale à 3,5 MPa.

15 10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que ladite cire est choisie parmi les (hydroxystéaryloxy) stéarate d'alkyle en C₂₀-C₄₀.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que ladite cire est choisie parmi les cires ayant un point de fusion commençante supérieur ou égal à 45 °C, notamment supérieur ou égal à 50 °C, en particulier supérieur ou 20 égal à 55 °C et plus particulièrement supérieur ou égal à 60 °C.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que ladite cire est choisie parmi la cire de carnauba, la cire de son de riz, la cire de Candellila, la cire d'Ouricurry, la cire de montan, l'ozokérite, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch, l'huile de jojoba hydrogénée, le tétrabéhénate de di-(triméthylol-1,1,1 propane), 25 les cires obtenues par hydrogénéation catalytique d'huile d'olive estérifiée avec l'alcool stéarylique, les cires microcristallines et des cires de polyéthylène.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur totale en cire est de 10 à 70 %, notamment de 15 à 65 %, en particulier de 20 à 60 %, et plus particulièrement de 25 à 55 % en poids par rapport au 30 poids total de la composition.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un polymère soluble dans ladite ou lesdites huile(s) volatile(s) et ayant au moins une partie cristallisable.

5 15. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce que ledit polymère a une masse molaire allant de 200 à 1000 000 g/mol, en particulier de 500 à 500 000 g/mol et plus particulièrement de 1000 à 300 000 g/mol.

16. Composition selon la revendication 14 ou 15, caractérisée en ce que ladite partie cristallisable représente au moins 5 %, en particulier au moins 10 % et au plus 50 %, et plus particulièrement de 30 à 50 % en poids du poids total dudit polymère.

10 17. Composition selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, caractérisée en ce que ledit polymère est choisi parmi les copolymères de (méth)acrylates d'alkyles linéaires et saturés en C₁₂ à C₃₀ et de (méth)acrylates d'alkyles en C₄ à C₁₀ linéaires ou en C₄ à C₃₀ ramifiés ou cycliques et/ou insaturés, les copolymères d'esters vinyliques à groupes alkyles linéaires et saturés en C₁₂ à C₃₀ et d'esters vinyliques à groupes alkyles en C₄ à C₁₀ linéaires, ou en C₄ à C₃₀ ramifiés ou cycliques et/ou insaturés, les polycondensats de type polyamide résultant de la condensation entre (α) au moins un acide choisi parmi les acides dicarboxyliques comprenant au moins 32 atomes de carbone et (β) un alkylène diamine, ledit polycondensat comprenant au moins un groupe acide carboxylique terminal estérifié ou amidifié avec au moins un mono alcool ou un mono 15 amine comprenant de 12 à 30 atomes de carbone linéaires et saturés et les polycondensats polyesters lipophiles dont les extrémités sont estérifiées par un acide ou un alcool cristallisable constitué d'une chaîne carbonée linéaire saturée en C₁₂ à C₃₀.

20 18. Composition selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, caractérisée en ce que ledit polymère est choisi parmi les copolymères acétate de vinyle/stéarate de vinyle, acétate de vinyle/stéarate d'allyle, acétate de vinyle/éthylène, éthylène diamine/dilinoléate de stéarylène, les copolymères séquencés butadiène hydrogéné/isoprène et l'acide 12- polyhydroxystéarique dont au moins une des extrémités est estérifiée par l'acide stéarique.

25 19. Composition selon l'une quelconque des revendications 14 à 18, caractérisée en ce que ledit polymère est présent en une teneur allant de 0,01 à 30 %, notamment de 0,1 à 20 %, et en particulier de 1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite composition est exempte d'eau et de solvant hydrosoluble.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisée en ce que la teneur totale en eau et/ou en solvant(s) hydrosoluble(s) est 5 notamment supérieure ou égale à 0,5 %, en particulier de 1 % à 18 %, et plus particulièrement de 2 % à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition.

22. Composition selon la revendication 21, caractérisée en ce que ledit solvant hydrosoluble est choisi parmi les monoalcools inférieurs ayant de 1 à 5 atomes de carbone, les glycols ayant de 2 à 8 atomes de carbone, les cétones en C₃ et C₄ et les aldéhydes en 10 C₂ à C₄.

23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un polymère filmogène.

24. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins une matière colorante.

15 25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins une charge.

26. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un additif choisi parmi les antioxydants, les conservateurs, les parfums, les neutralisants, les plastifiants, les fibres, les 20 gélifiants, les actifs cosmétiques et leurs mélanges.

27. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins une huile non volatile.

28. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite composition possède un module de rigidité plateau G_p 25 inférieur ou égal à 30 000 Pa, notamment inférieur ou égal à 28 000 Pa, en particulier inférieur ou égal à 27 000 Pa, et plus particulièrement inférieur ou égal à 25 000 Pa, voire à 20 000 Pa.

29. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle possède un seuil d'écoulement τ_c mesuré par rhéologie 30 oscillatoire (v = 1 Hz) variant de 10 à 20 Pa et notamment de 20 à 100 Pa.

30. Procédé de préparation d'une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 29, caractérisé en ce qu'il comprend au moins le

malaxage en continu d'au moins une cire, en passant d'une température supérieure à la température de fusion de ladite cire à la température ambiante par un refroidissement en continu.

31. Procédé selon la revendication 30, caractérisé en ce qu'il met en œuvre un 5 malaxeur bi-vis en continu.

32. Procédé selon la revendication 30 ou 31, caractérisé en ce que l'on ajoute soit préalablement audit malaxage soit au cours dudit malaxage au moins une huile volatile.

33. Procédé selon l'une quelconque des revendications 30 à 32, caractérisé en 10 ce que l'on ajoute préalablement audit malaxage au moins un polymère soluble dans une huile volatile et ayant une partie cristallisable tel que défini dans l'une quelconque des revendications 14 à 19.

34. Procédé de préparation d'une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 29, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape 15 de dispersion d'au moins une cire à l'état de particules ayant une dimension de 0,5 µm à 30 µm, dans au moins une huile volatile, ladite huile ou le mélange desdites huiles étant à une température inférieure à celle de fusion de ladite cire à l'état de particules.

35. Procédé selon la revendication 34, caractérisé en ce que la dispersion est 20 effectuée à température ambiante.

36. Procédé selon l'une quelconque des revendications 34 et 35, caractérisé en ce que ladite dimension est de 1 à 20 µm, et en particulier de 5 à 10 µm.

37. Procédé selon l'une quelconque des revendications 34 à 36, caractérisé en ce que ladite cire est choisie parmi la cire de carnauba, la cire synthétique, les cires 25 constituées d'un mélange de cire de carnauba et de cire de polyéthylène, les cires constituées d'un mélange de cire de carnauba et de cire synthétique, les cires de polyéthylène et les cires de polytétrafluoroéthylène.

38. Procédé selon l'une quelconque des revendications 34 à 37, caractérisé en ce que l'on introduit préalablement au moins une cire telle que définie selon l'une 30 quelconque des revendications 7 à 12 sous forme fondu dans ladite huile volatile, puis l'on laisse le mélange ainsi obtenu refroidir sous agitation ou malaxage jusqu'à une température au moins inférieure à celle de fusion de ladite cire à l'état de particules.

39. Procédé selon l'une quelconque des revendications 32 à 38, caractérisé en ce que ladite huile volatile est telle que définie dans l'une quelconque des revendications 3 à 6.

40. Procédé selon l'une quelconque des revendications 34 à 39, caractérisé en ce que ladite huile volatile est en mélange avec au moins un polymère soluble dans ladite huile et ayant au moins une partie cristallisable tel que défini dans l'une quelconque des revendications 14 à 19.

41. Procédé de maquillage des fibres kératiniques, caractérisé en ce que l'on applique sur lesdites fibres kératiniques notamment les cils, une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 29 ou telle qu'obtenue par un procédé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 30 à 40.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/02480

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/032

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, EMBASE, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 91 12793 A (OREAL) 5 September 1991 (1991-09-05) page 1, line 23 -page 1, line 5 page 2, line 30 -page 3, line 31 examples page 4, line 26	1-29, 34-41
Y	---	30-33
X	US 5 480 632 A (ORR CARL C ET AL) 2 January 1996 (1996-01-02) column 1, line 45 -column 3, line 5 examples 1,9 column 3, line 15	1-29, 34-41
Y	---	30-33
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

6 February 2004

13/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Simon, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 03/02480

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 667 146 A (OREAL) 16 August 1995 (1995-08-16) cited in the application examples 1-3 page 5, line 40 -page 6, line 40 ---	30-33
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 10, 31 August 1998 (1998-08-31) & JP 10 139631 A (KOKURIYUUDOU:KK;NIPPON SHIKIZAI KOGYO KENKYUSHO:KK), 26 May 1998 (1998-05-26) abstract ---	1-29, 41
X	FR 2 726 467 A (REVLON CONSUMER PROD CORP) 10 May 1996 (1996-05-10) example 2 ---	1-29, 34-41
X	WO 00 56280 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 28 September 2000 (2000-09-28) tables 4-6 ---	1-29, 41
X	EP 1 029 897 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 23 August 2000 (2000-08-23) example 6 -----	1-29, 41

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/02480

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 9112793	A	05-09-1991		FR 2659011 A1 AT 105171 T AU 635630 B2 AU 7452491 A CA 2046600 A1 DE 69101889 D1 DE 69101889 T2 EP 0471054 A1 ES 2052376 T3 WO 9112793 A1 JP 2623168 B2 JP 4505469 T US 5925337 A		06-09-1991 15-05-1994 25-03-1993 18-09-1991 02-09-1991 09-06-1994 22-12-1994 19-02-1992 01-07-1994 05-09-1991 25-06-1997 24-09-1992 20-07-1999
US 5480632	A	02-01-1996		NONE		
EP 0667146	A	16-08-1995		FR 2715306 A1 AT 178483 T BR 9500298 A CA 2139917 A1 CN 1111981 A ,B DE 69508820 D1 DE 69508820 T2 EP 0667146 A1 ES 2130545 T3 HU 71739 A2 JP 3026919 B2 JP 7206641 A PL 306928 A1 RU 2125437 C1 US 6132742 A US 6120781 A		28-07-1995 15-04-1999 17-10-1995 26-07-1995 22-11-1995 12-05-1999 19-08-1999 16-08-1995 01-07-1999 29-01-1996 27-03-2000 08-08-1995 07-08-1995 27-01-1999 17-10-2000 19-09-2000
JP 10139631	A	26-05-1998		NONE		
FR 2726467	A	10-05-1996		AT 223696 T AU 709441 B2 AU 3439195 A BR 9504533 A CA 2161285 A1 CN 1127631 A DE 69528131 D1 DE 69528131 T2 EP 0709083 A2 ES 2182870 T3 FI 955048 A FR 2726467 A1 GB 2294392 A ,B GB 2331013 A ,B HK 1013252 A1 IL 115693 A JP 8239316 A NO 954201 A NZ 280302 A SG 42788 A1 TW 482677 B US 2003007987 A1 US 5985298 A		15-09-2002 26-08-1999 09-05-1996 27-05-1997 26-04-1996 31-07-1996 17-10-2002 13-03-2003 01-05-1996 16-03-2003 26-04-1996 10-05-1996 01-05-1996 12-05-1999 12-05-2000 13-08-2000 17-09-1996 26-04-1996 20-12-1996 17-10-1997 11-04-2002 09-01-2003 16-11-1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/02480

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
FR 2726467	A	US	6464964 B1	15-10-2002
		US	2003147931 A1	07-08-2003
		US	6274152 B1	14-08-2001
		US	5800816 A	01-09-1998
		US	5965112 A	12-10-1999
		US	5911974 A	15-06-1999
		ZA	9509024 A	06-08-1996
WO 0056280	A	28-09-2000	AU 762828 B2	03-07-2003
			AU 3770700 A	09-10-2000
			CA 2366601 A1	28-09-2000
			EP 1162943 A1	19-12-2001
			JP 2002539235 T	19-11-2002
			WO 0056280 A1	28-09-2000
			US 6383502 B1	07-05-2002
EP 1029897	A	23-08-2000	JP 2000234062 A	29-08-2000
			EP 1029897 A1	23-08-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 03/02480

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 A61K7/032

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, EMBASE, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 91 12793 A (OREAL) 5 septembre 1991 (1991-09-05) page 1, ligne 23 -page 1, ligne 5 page 2, ligne 30 -page 3, ligne 31 exemples page 4, ligne 26	1-29, 34-41
Y	---	30-33
X	US 5 480 632 A (ORR CARL C ET AL) 2 janvier 1996 (1996-01-02) colonne 1, ligne 45 -colonne 3, ligne 5 exemples 1,9 colonne 3, ligne 15	1-29, 34-41
Y	---	30-33
	---	-/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

6 février 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

13/02/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Simon, F

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 03/02480

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 667 146 A (OREAL) 16 août 1995 (1995-08-16) cité dans la demande exemples 1-3 page 5, ligne 40 -page 6, ligne 40 ---	30-33
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 10, 31 août 1998 (1998-08-31) & JP 10 139631 A (KOKURIYUUDOU:KK;NIPPON SHIKIZAI KOGYO KENKYUSHO:KK), 26 mai 1998 (1998-05-26) abrégé ---	1-29, 41
X	FR 2 726 467 A (REVLON CONSUMER PROD CORP) 10 mai 1996 (1996-05-10) exemple 2 ---	1-29, 34-41
X	WO 00 56280 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 28 septembre 2000 (2000-09-28) tableaux 4-6 ---	1-29, 41
X	EP 1 029 897 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 23 août 2000 (2000-08-23) exemple 6 -----	1-29, 41

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Document de Internationale No
PCT/FR 03/02480

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO 9112793	A	05-09-1991		FR 2659011 A1 AT 105171 T AU 635630 B2 AU 7452491 A CA 2046600 A1 DE 69101889 D1 DE 69101889 T2 EP 0471054 A1 ES 2052376 T3 WO 9112793 A1 JP 2623168 B2 JP 4505469 T US 5925337 A		06-09-1991 15-05-1994 25-03-1993 18-09-1991 02-09-1991 09-06-1994 22-12-1994 19-02-1992 01-07-1994 05-09-1991 25-06-1997 24-09-1992 20-07-1999
US 5480632	A	02-01-1996		AUCUN		
EP 0667146	A	16-08-1995		FR 2715306 A1 AT 178483 T BR 9500298 A CA 2139917 A1 CN 1111981 A ,B DE 69508820 D1 DE 69508820 T2 EP 0667146 A1 ES 2130545 T3 HU 71739 A2 JP 3026919 B2 JP 7206641 A PL 306928 A1 RU 2125437 C1 US 6132742 A US 6120781 A		28-07-1995 15-04-1999 17-10-1995 26-07-1995 22-11-1995 12-05-1999 19-08-1999 16-08-1995 01-07-1999 29-01-1996 27-03-2000 08-08-1995 07-08-1995 27-01-1999 17-10-2000 19-09-2000
JP 10139631	A	26-05-1998		AUCUN		
FR 2726467	A	10-05-1996		AT 223696 T AU 709441 B2 AU 3439195 A BR 9504533 A CA 2161285 A1 CN 1127631 A DE 69528131 D1 DE 69528131 T2 EP 0709083 A2 ES 2182870 T3 FI 955048 A FR 2726467 A1 GB 2294392 A ,B GB 2331013 A ,B HK 1013252 A1 IL 115693 A JP 8239316 A NO 954201 A NZ 280302 A SG 42788 A1 TW 482677 B US 2003007987 A1 US 5985298 A		15-09-2002 26-08-1999 09-05-1996 27-05-1997 26-04-1996 31-07-1996 17-10-2002 13-03-2003 01-05-1996 16-03-2003 26-04-1996 10-05-1996 01-05-1996 12-05-1999 12-05-2000 13-08-2000 17-09-1996 26-04-1996 20-12-1996 17-10-1997 11-04-2002 09-01-2003 16-11-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Document de Internationale No

PCT/FR 03/02480

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR 2726467	A	US	6464964 B1	15-10-2002
		US	2003147931 A1	07-08-2003
		US	6274152 B1	14-08-2001
		US	5800816 A	01-09-1998
		US	5965112 A	12-10-1999
		US	5911974 A	15-06-1999
		ZA	9509024 A	06-08-1996
WO 0056280	A 28-09-2000	AU	762828 B2	03-07-2003
		AU	3770700 A	09-10-2000
		CA	2366601 A1	28-09-2000
		EP	1162943 A1	19-12-2001
		JP	2002539235 T	19-11-2002
		WO	0056280 A1	28-09-2000
		US	6383502 B1	07-05-2002
EP 1029897	A 23-08-2000	JP	2000234062 A	29-08-2000
		EP	1029897 A1	23-08-2000